

上册目录

译序	1
序	1
前言	1
第1章 元素的起源、同位素与原子量	1
1.1 引言	1
1.2 宇宙的起源	2
1.3 星系演化与恒星的光谱级别	7
1.4 元素的合成	14
1.4.1 氢燃烧	14
1.4.2 氦燃烧及碳燃烧	16
1.4.3 α -过程	17
1.4.4 e-过程(平衡过程)	18
1.4.5 s-过程和 r-过程(中子的慢速吸收和中子的快速吸收)	20
1.4.6 p-过程(质子捕获过程)	22
1.4.7 x-过程	22
1.5 原子量	24
1.5.1 原子量的不确定度	27
1.5.2 放射性元素问题	30
1.6 思考问题	31
第2章 化学周期性与周期表	33
2.1 引言	33
2.2 原子的电子结构	35
2.3 元素性质的周期性递变	38
2.3.1 原子性质及物理性质的递变	38

2.3.2 元素化学性质的递变	44
2.4 新元素及新化合物的预言	46
2.5 周期表的问题	51
第3章 氢	52
3.1 引言	52
3.2 氢的原子性质及物理性质	55
3.2.1 氢的同位素	55
3.2.2 正氢和仲氢	57
3.2.3 氢的离子化形式	59
3.3 氢的制备、生产及应用	60
3.3.1 氢	60
3.3.2 氘	66
3.3.3 氚	67
3.4 氢的化学性质及其递变	71
3.4.1 质子酸碱	72
3.5 氢键	80
3.5.1 氢键对物质性质的影响	81
3.5.2 氢键对结构的影响	89
3.5.3 氢键的强度及其理论说明	94
3.6 元素的氢化物	97
第4章 锂、钠、钾、铷、铯及钫	104
4.1 导论	104
4.2 碱金属元素	104
4.2.1 发现与分离	104
4.2.2 地球上的丰度及分布	106
4.2.3 生产及应用	116
4.2.4 碱金属的性质	118
4.2.5 碱金属化学活性的递变	120
4.2.6 碱金属在液氨和其它溶剂中的溶液	122

4.3 碱金属的化合物	127
4.3.1 引言: 离子键模型	127
4.3.2 卤化物及氢化物	132
4.3.3 氧化物、过氧化物、超氧化物及低氧化物	135
4.3.4 氢氧化物	140
4.3.5 含氧酸盐及其它化合物	141
4.3.6 配合物、冠状化合物及穴状化合物	148
4.3.7 金属有机化合物	154
第5章 铍、镁、钙、锶、钡及镭	162
5.1 导论	162
5.2 碱土金属元素	164
5.2.1 地球上的丰度及分布	164
5.2.2 生产及应用	167
5.2.3 碱土金属的性质	169
5.2.4 碱土金属的化学活性及其递变趋势	170
5.3 碱土金属的化合物	172
5.3.1 引言	172
5.3.2 氢化物及卤化物	175
5.3.3 氧化物及氢氧化物	182
5.3.4 含氧酸盐及配位化合物	185
5.3.5 金属有机化合物	196
铍	196
镁	202
钙、锶及钡	210
第6章 硼	213
6.1 导论	213
6.2 元素硼	216
6.2.1 硼的分离及提纯	216
6.2.2 晶体硼的结构	217
6.2.3 硼的原子性质及物理性质	221

6.2.4 硼的化学性质	222
6.3 硼化物	224
6.3.1 引言	224
6.3.2 硼化物的制备及其化学计量学	225
6.3.3 硼化物的结构	228
6.4 硼烷(硼氢化物)	234
6.4.1 引言	234
6.4.2 硼烷的结构、键合及拓扑结构	244
6.4.3 硼烷的性质	253
6.4.4 乙硼烷(B_2H_6)的化学	254
6.4.5 巢形戊硼烷(B_5H_9)的化学	265
6.4.6 巢形癸硼烷($B_{10}H_{14}$)的化学	271
6.4.7 笼形- $B_nH_n^{2-}$ 的化学	276
6.5 碳硼烷	279
6.6 金属碳硼烷	289
6.7 卤化硼	301
6.7.1 三卤化硼	301
6.7.2 硼的低卤化物	308
6.8 硼-氧化合物	313
6.8.1 硼的氧化物及含氧酸	313
6.8.2 硼酸盐	316
6.8.3 含硼-氧键的有机化合物	320
6.9 硼-氮化合物	321
6.10 硼的其它化合物	328
第7章 铝、镓、铟及铊	331
7.1 导论	331
7.2 铝、镓、铟、铊的元素	333
7.2.1 元素的地球丰度及分布	333
7.2.2 金属的制备及用途	335
7.2.3 元素的性质	341

7.2.4	元素的化学反应活泼性及其递变	345
7.3	铝、镓、铟、铊的化合物	349
7.3.1	氢化物及有关的配位化合物	349
7.3.2	卤化物及卤配合物	356
	三卤化铝	357
	镓、铟、铊的三卤化物	363
	镓、铟、铊的低卤化物	369
7.3.3	氧化物及氢氧化物	372
7.3.4	三元的及更复杂的氧化物相	380
	尖晶石及有关化合物	381
	钠-β-铝及相关的相	384
	铝酸三钙 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	386
7.3.5	其它无机化合物	389
7.3.6	金属有机化合物	396
第8章	碳	404
8.1	导论	404
8.2	碳元素	406
8.2.1	地球上的丰度及分布	406
8.2.2	同素异形体	417
8.2.3	碳的原子性质及物理性质	419
8.2.4	碳的化学性质	423
8.3	石墨间隙化合物	430
8.4	碳化物	436
8.5	碳的氢化物、卤化物及卤氧化物	442
8.6	碳的氧化物及碳酸盐	445
8.7	碳的硫属化合物及其相关化合物	457
8.8	氰化物及其它碳氮化合物	461
8.9	金属有机化合物	473
8.9.1	单齿配体	477
8.9.2	双齿配体	491

8.9.3	三齿配体	496
8.9.4	四齿配体	500
8.9.5	五齿配体	503
8.9.6	六齿配体	509
8.9.7	七齿及八齿配体	511
第9章	硅	515
9.1	导论	515
9.2	硅元素	517
9.2.1	存在及分布	517
9.2.2	硅的分离、制备及工业用途	518
9.2.3	硅的原子性质及物理性质	519
9.2.4	硅的化学性质	523
9.3	硅的化合物	526
9.3.1	硅化物	526
9.3.2	硅的氢化物(硅烷)	528
9.3.3	硅的卤化物及相关的配合物	532
9.3.4	二氧化硅及硅酸	536
9.3.5	硅酸盐矿	544
	具有独立单元的硅酸盐	546
	具有链状、带状结构的硅酸盐	549
	具有层状结构的硅酸盐	554
	具有骨架结构的硅酸盐	563
9.3.6	硅的其它无机化合物	567
9.3.7	有机硅化合物及硅氧烷	570
第10章	锗、锡及铅	581
10.1	导论	581
10.2	锗、锡、铅的元素	582
10.2.1	地球上的丰度及分布	582
10.2.2	锗、锡、铅的生产及用途	584
10.2.3	锗、锡、铅的性质	588

10.2.4	锗、锡、铅的化学活泼性及其递变·····	591
10.3	锗、锡、铅的化合物·····	594
10.3.1	氢化物及氢卤化物·····	594
10.3.2	卤化物及相关的配合物·····	596
10.3.3	氧化物及氢氧化物·····	607
10.3.4	含氧酸的衍生物·····	615
10.3.5	其它无机化合物·····	618
10.3.6	金属-金属键及原子簇·····	620
10.3.7	金属有机化合物·····	626
	锗·····	626
	锡·····	627
	铅·····	634

第 1 章

元素的起源、同位素与原子量

1.1 引 言

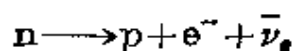
本书对元素化学作了较全面的论述。现在已知有 107 种元素^①,但并不都存在于自然界。从氢到铀的 92 种元素中,除了镅和钷以外,全都能在地球上找到。已经探测到在某些恒星中有镅。除了上述元素之外,在实验室中采用人工核合成的方法又增添了 15 种元素。在自然界为什么只有 90 种元素?它们为什么具有所观察到的丰度,以及它们的各种同位素为什么以所观察到的这种特定相对丰度存在?确实,我们还必须问,在自然界中这些同位素丰度通常变化到何种程度,才会使得原子量改变到足以危及以化学分析测定物质化学组成和结构的经典方法。

各种理论丰富多彩,重要的是任何时候都要仔细辨别它们之中哪些是根据实验确立的,哪些是能提出进一步实验的有用模型,哪些对说明已知事实是目前可普遍接受的理论。在本章的头几节中,将讨论化学元素的起源和这些元素现在的同位素组成问题。我们对这些问题的认识仅是推测性的,这一点或许比在其它章节表现得更为明显。这并不奇怪,因为,只是在最近几十年,由于核物理、相对论和量子论方面的一些发现,才使这一宏伟课题取得进展。

^① 译者注: 目前已知 110 种元素, 其中通过核合成方法鉴定的超铀元素有 17 种。

1.2 宇宙的起源

一种普遍流行的理论认为宇宙的起源及其演化到今天这种形式是开始于“热的大爆炸”¹。可以设想,宇宙中的所有物质一开始就包含在一个密度非常大、温度无限高的原始核中。由于某种原因它发生爆炸,使物质均匀地分布在空间,开始是以中子的形式存在,然后它以已知的半衰期 $678 \pm 30 \text{ s}$ 衰变为质子、电子和反中微子:



$$t_{1/2} = 11.3 \text{ min}$$

按照这种理论,宇宙物质的一半在大爆炸后 11 min 左右转变成质子。这时温度(尽管它对这个模型的细节十分敏感)可能是 $500 \times 10^6 \text{ K}$ 左右。虽然原始火球的核反应也会产生某些数量的氦,但是 2h (大约 10 个半衰期)后,宇宙中的绝大部分物质便以氢的形式存在。星系团中的各种恒星就是由这种物质凝集而成的,同时开始了元素的建造过程。根据观察到的现有宇宙膨胀速率(每 10^6 光年约为 $18 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$),并假定速率保持不变,可以很容易地算出大爆炸是发生在 $1.8 \times 10^{10} \text{ y}$ 以前。[1 光年 $= 9.46 \times 10^{12} \text{ km}$; $1 \text{ y} = 3.15 \times 10^7 \text{ s}$; 因此, $t_0 = 9.46 \times 10^{18} / (18 \times 3.15 \times 10^7) \text{ y}$ ①]。这一理论的一个诱人之处在于,它能很容易地说明当今宇宙中存在的温度约为 2.7 K 的各向同性的黑体热辐射(这种辐射是 1965 年由美国 Bell 实验室的 A. A. Penzias 和 R. W. Wilson 发现的,为此他们获得了 1978 年诺贝尔物理奖)。这种辐射被看作是大爆炸

¹ J. Silk, *The Big Bang: The Creation and Evolution of the Universe*, W. H. Freeman, San Francisco, 1980. 394 pp.

① 译者注:宇宙现在的直径约为 10^6 光年 ($= 9.46 \times 10^{12} \times 10^6 \text{ km}$),若宇宙每年膨胀 $18 \times 3.15 \times 10^7 \text{ km}$,即可估算出宇宙的年龄约为 170 亿年。

的垂死残余,其辐射强度也与理论所预计的相近²。其它流行的宇宙学理论中没有一个能够满意地说明这一辐射温度。象物质连续产生的稳定态理论和冷的大爆炸理论或多中子理论等,都因为这一原因而处于不利的地位。幸好对于我们的目的——说明化学元素现在的浓度来说,并不取决于接受哪一种具体的宇宙学理论,也就是说,我们要区分开物质的起源(宇宙学)和化学元素的起源(核创生说)。与此类似,在宇宙、太阳系和地球上的同位素分布与宇宙学无关,这可以根据观测和应用已被接受的物理原理推演出来。

现在,至少可以得到其中一些元素丰度的对象有:(i) 太阳和一些恒星;(ii) 气态星云,包括其它星系中的一些星云;(iii) 星际介质;(iv) 宇宙线粒子;(v) 地球、月球和陨石;(vi) 太阳系中的其它行星、小行星和彗星。前三组对象的信息是根据光谱数据得来的;而对于宇宙线、陨石,至少对地球及月球的表层则可对样品直接进行分析。结果表明,在太阳系和有些恒星中元素丰度差异很大,但是总的图象在组成上却具有惊人的一致性。在宇宙中,氢无疑是最丰富的一种元素,约占原子(或核)总数的 88.6%,氮的丰度约为氢丰度的 1/8(11.3%),这两种元素加在一起已占宇宙原子总数的 99.9% 以上和宇宙质量的 99% 左右。显然,由氢与氮核合成较重元素的过程还没有进行多少。

对元素的宇宙丰度已经进行了各种估计,虽然就具体元素来说,彼此估计的丰度有时存在着细小的差别,但它们在总跨度为

² A. A. Penzias and R. W. Wilson, A measurement of excess antenna temperature at 4080 Mc/s, *Astrophys. J.* **142**, 419~21 (1965); R. H. Dicke, P. J. E. Peebles, P. G. Roll, and D. T. Wilkinson, Cosmic black-body radiation, *Astrophys. J.* **142**, 414~19 (1965); R. W. Wilson, The cosmic microwave background radiation, pp. 113~33 in *Les Prix Nobel 1978*, Almqvist & Wiksell International, Stockholm 1979; A. A. Penzias, The origin of the elements, pp. 93~106 in *Les Prix Nobel 1978* (also in *Science* **105**, 549~54 (1979)).

12 个数量级以上的标度很少相差 3 倍($10^{0.5}$ 倍)。代表性的数值标记在图 1.1 上。这个图表现出许多特征,任何一种满意的元素起源理论必须对这些特征能作说明。例如,

(i) 随着原子质量数 A 的增长,直到 $A \approx 100$ (即 $Z \approx 42$), 丰度近似按指数下降。往后下降较平缓,有时局部起伏还会掩盖下降的趋势。

(ii) 在 $Z = 23 \sim 28$ 之间,包括 V, Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni, 有一明显的丰度高峰。在 Fe 处升至极大,约为根据正常趋势所预计的丰度值的 10^3 倍。

(iii) 氘(D), Li, Be 和 B 与邻近元素 H, He, C 和 N 相比较显得稀少。

(iv) 在较轻的核素(直到 $Z = 21$ 的钪)中,凡是原子的质量数 A 能被 4 整除的,如 ^{16}O , ^{20}Ne , ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{32}S , ^{36}Ar 和 ^{40}Ca 要比其相邻元素丰富(G. Oddo 规则,1914 年)。

(v) A 为偶数的原子要比 A 为奇数的原子丰富。这一点在图 1.1 中可以看到, Z 为偶数的曲线向上位移,只有在铍处是例外,因为不存在 ^4Be , 只有核素 ^9Be 才是稳定的物种。

以丰度对 A 而不是对 Z 作图时,还有两个明显的特征:

(vi) 重原子倾向于富含中子,而富含质子的重核素是很少的。

(vii) 在 $A = 80, 90$; $A = 130, 138$; $A = 196, 208$ 等处, 丰度出现双峰极大值。

还需要解释一些天然放射性元素的存在问题。这些元素(或其前驱物种)的半衰期比推定的宇宙年龄明显的小。

由于过去 30 多年广泛研究的结果,现在才可以对上面总结的丰度实验数据给出一个细致的和令人信服的说明。现将使我们达到现在认识水平的一些重要事件,按其历史顺序简要地概括在下

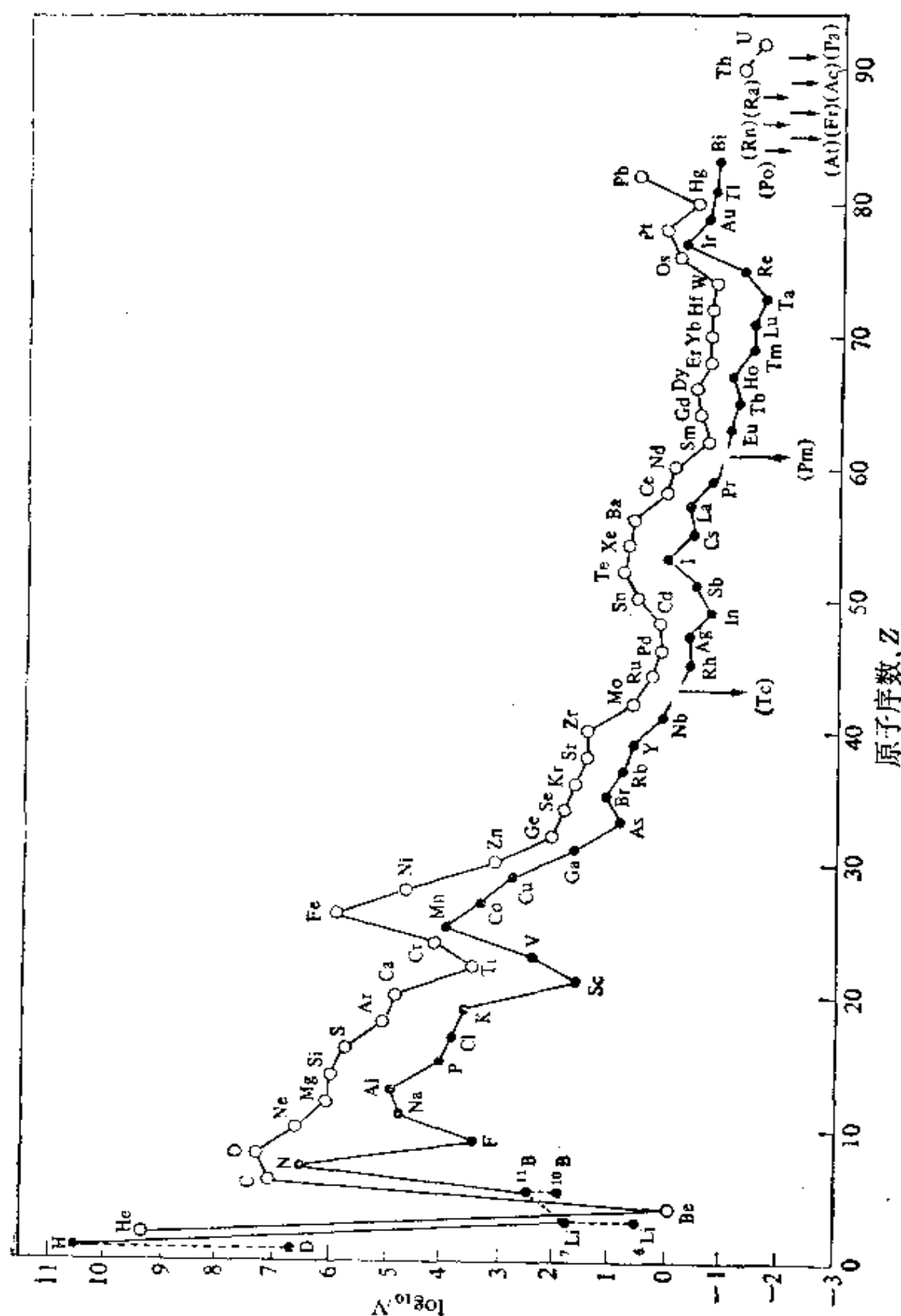


图 1.1 元素的宇宙丰度随原子序数 Z 的变化

[丰度表示为相对于每 10^6 个 Si 原子的原子数。以标度作图(根据 A. G. W. Cameron, *Space Sci. Rev.* 15, 121~46 (1973), 并由 Brian Mason 进行了修正, 内部通讯)]

列专题资料中。由于元素的创生说是紧密地与星球的演化理论相联系的,所以下面一节将对恒星的各种类型作一简短描述,然后对合成化学元素的各种过程进行更充分的讨论。

元素创生说的历史里程碑

19 世纪 90 年代	首次系统地研究地球上元素的丰度	F.W. Clarke 和 H. S. Washington 等人
1905 年	狭义相对论: $E = mc^2$	A. Einstein
1911 年	原子的有核模型	E. Rutherford
1913 年	在稳定元素(Ne)中首次观察到同位素	J. J. Thomson
1919 年	首次人工使元素嬗变 $^{14}\text{N}(\alpha, p)^{17}\text{O}$	E. Rutherford
1925~1928 年	首次得出恒星上的丰度数据(光谱技术)	G. H. Payne, Gaposchkin 和 H. N. Russell
1929 年	首次提出由质子聚变为氦和较重核素的星球核合成建议	R. DE. Atkinson 和 F. G. Houtermans
1937 年	以 $^{98}\text{Mo}(d, n)^{99}\text{Tc}$ 反应合成了“丢失元素” $Z=43$ 的锝	C. Perrier 和 E. G. Segré
1938 年	分别提出促进恒星中核合成的 CNO 催化过程的建议	H. A. Bethe 和 C. F. von Weizsäcker
1938 年	在实验中发现铀的裂变	O. Hahn 和 F. Strassmann
1940 年	合成第一种超铀元素 ^{239}Np	E. M. McMillan 和 P. Abelson
1947 年	在铀的裂变产物中发现了最后一种“丢失元素” $Z=61$ 的钷	J. A. Marinsky, L. E. Glendenin 和 C. D. Coryell
1948 年	宇宙膨胀的热大爆炸理论包括了(不正确的)元素创生理论	R. A. Alpher, H. A. Bethe 和 G. Gamow
1952~1954 年	氢燃烧是核创生的一种附加过程	E. E. Salpeter 和 F. Hoyle
1954 年	在星球的核反应中也有缓慢的中子吸收	A. G. W. Cameron

过程

1955~1957 年	对观察到宇宙丰度的所有元素提出星球合成的综合理论	E. M. Burbidge, G. R. Burbidge, W. A. Fowler 和 F. Hoyle
1965 年	探测出 2.7K 辐射	A. P. Penzias 和 R. W. Wilson

1.3 星系演化与恒星的光谱级别^{3,4}

概略地说,一般认为恒星是按照下列顺序过程演化的。起初是由变冷了的原始氢和氦以自身引力而集聚,对于象太阳那样大小(质量为 $1.991 \times 10^{30} \text{ kg} = 1 M_{\odot}$)和中等密度的恒星来说,这一过程需要 20 年。这种引力收缩会释放出热能,部分热能通过辐射失去;但是继续收缩造成温度稳步上升,直到约 10^7 K , 其中心部分(芯部)可以导致产生核反应。这些核反应释放出足够的多余能量,以补偿辐射损失,并建立一个瞬时平衡或稳定态。

当芯部 10% 的氢消耗了之后,再次发生引力收缩,直到温度约为 $2 \times 10^8 \text{ K}$ 时可以发生氦燃烧(核聚变)。跟着产生类似的耗损、收缩和温度升高,直到 10^9 K 左右可以发生包括更重一些核($Z = 8 \sim 22$)在内的核反应。这些过程的时间标度对恒星的质量十分敏感,对于质量为 $0.2 M_{\odot}$ 的恒星来说,时间约为 10^{12} y , 对于质量为 $1 M_{\odot}$ 的恒星则为 10^{10} y , 对于质量为 $10 M_{\odot}$ 的恒星为 10^7 y , 而对于质量为 $50 M_{\odot}$ 的恒星则仅为 $8 \times 10^4 \text{ y}$ 。即恒星越重,

³ I. S. Shklovskii, *Stars: Their Birth, Life, and Death* (translated by R. B. Rodman), W. H. Freeman, San Francisco, 1978, 442 pp; J. Audouze and B. M. Tinsley, Chemical evolution of the galaxies, *A. Rev. Astron. Astrophys.*, **14**, 43~80 (1976). 本文评述了有关核合成的最新工作。

⁴ D. H. Clark and F. R. Stephenson, *The Historical Supernovae*, Pergamon Press, Oxford, 1977, 233 pp. 本书对历史上新星和超新星的观测作了引人入胜的说明,并配合了有关天体物理的有价值的叙述。

它消耗自身的核燃料越快。此后,可以进一步发生突变,使得许多星球物质喷射到空间中去。在空间这些物质又与别的氢和氦掺和在一起,成为下一代恒星。但是应该指出,因为铁处在核结合能曲线的极大值位置,只有铁($Z=26$)之前的那些元素才可以按上述考虑的那种放热过程而产生,如果温度上升得足够,这些过程就能自动发生。要进一步促成铁以后元素的建造就需要输入能量。

星球演化理论所根据的证据不仅来自已知的核反应和相对论的质能等价性,而且还来自从恒星到达地球的光线的光谱分析。这种分析产生了星球的光谱分级,光谱分级是现代实验天体物理学的基石。星光的光谱分析揭示出关于恒星化学组成的许多信息——恒星中存在的元素相同,且元素的相对浓度也相同。此外,“红移”和 Doppler 效应可以用来测算恒星彼此的相对运动,以及它们与地球的距离。更微妙的是,恒星表面的温度可以根据其“黑体”辐射的光谱特性来测定,温度越高,发射极大值的波长就越短。因此,较冷的恒星显示红色,较热的恒星依次显示出黄色、白色和蓝色。颜色上的差别也与化学组成上的差别有关,如表 1.1 所示。

如果以恒星的光谱级别(或者温度)对它们的绝对星光度(或者发光度)作图,这种图便显示出几个集中的区域,大多数的恒星处在这些区域里。这种图最早是由 Hertzsprung 和 Russell 在 1913 年左右独立作出的,现在称之为 HR 图(图 1.2)。90% 以上的恒星处在一条称之为主星序的宽阔带中,它包括了整个光谱级别和星光度的范围,从顶端的既大又热且质量巨大的 O 级恒星到底部的小而密的微红色 M 级恒星。这一关系表示在图 1.3 中。但是必须着重指出:“大”和“小”的称呼纯粹是相对的,因为,在主星序中的所有恒星均属于矮星级别。

下一个数目最多的恒星组位于主星序的右上方,称之为红巨星。例如,五车二(御夫座 α)和太阳都是 G 级恒星,但五车二的发

表 1 1 恒星的光谱级别

级别 ^(a)	颜 色	表面温度/K	光 谱 特 性	实 例
O	蓝 色	>25000	电离的氢及其它元素的谱线, 氢的谱线较弱	10 蜥蜴座
B	蓝白色	11000~25000	H 和 He 的谱线为主	参宿七(猎户座 β) 角宿一(室女座 α)
A	白 色	7500~11000	H 的谱线很强	天狼(大犬座 α) 织女一(天琴座 α)
F	黄白色	6000~7000	H 的谱线较弱, 以电离的金属谱线为主	老人星(船底座 α) 南河三(小犬座 α)
G	黄 色	5000~6000	电离的和电中性的金属(特别是Ca)的谱线为主	太阳 五车二(御夫座 α)
K	橙 色	3500~5000	电中性金属的谱线及简单自由基(如CN, OH, CH)的带状光谱	大角(牧夫座 α) 毕宿五(金牛座 α)
M	红 色	2000~3500	许多简单化合物(如TiO)的带状光谱为主	参宿四(猎户座 α) 心宿二(天蝎座 α)

(a) 每一光谱级别又可以分为 10 个副级, 如 F8, F9, G0, G1, G2…。太阳是 G2 级, 表面温度为 5780K。这种稀奇古怪的字母级别顺序是历史上形成的, 最好用下列这句英语来帮助记忆: “Oh Be A Fine Girl (Guy), Kiss Me.”

光度为太阳的 100 倍; 因为它们具有相同的温度, 所以断定五车二的辐射表面必为太阳的 100 倍, 故其半径约为太阳的 10 倍。位于红巨星上面的是超巨星如心宿二(天蝎座 α , 见图 1.4), 其表面温度只有太阳的一半, 但发光度却为太阳的 10000 倍, 因此可以断定它的半径是太阳的 1000 倍。

相反, HR 图的左下角属于比较热的低发光度恒星所在部位,

既大又热,质量巨大的恒星(以 H 和 He 的光谱为主)

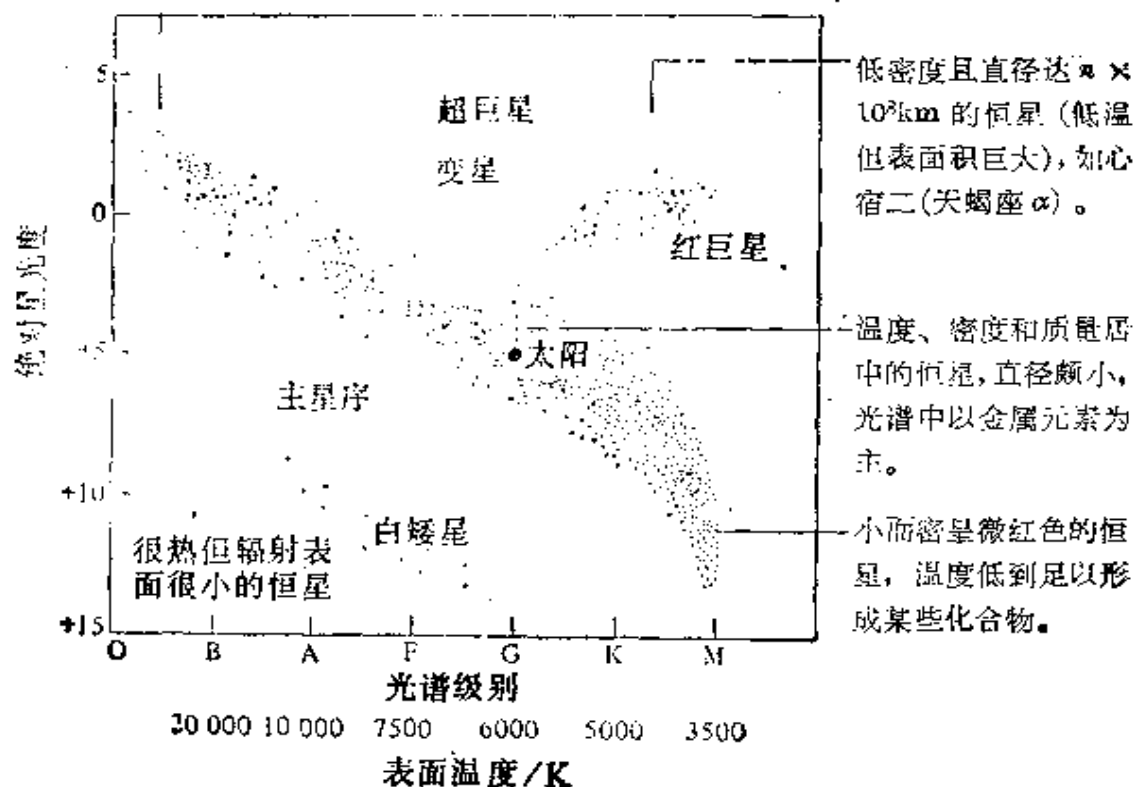


图 1.2 已知其发光度及光谱的恒星的 HR 图

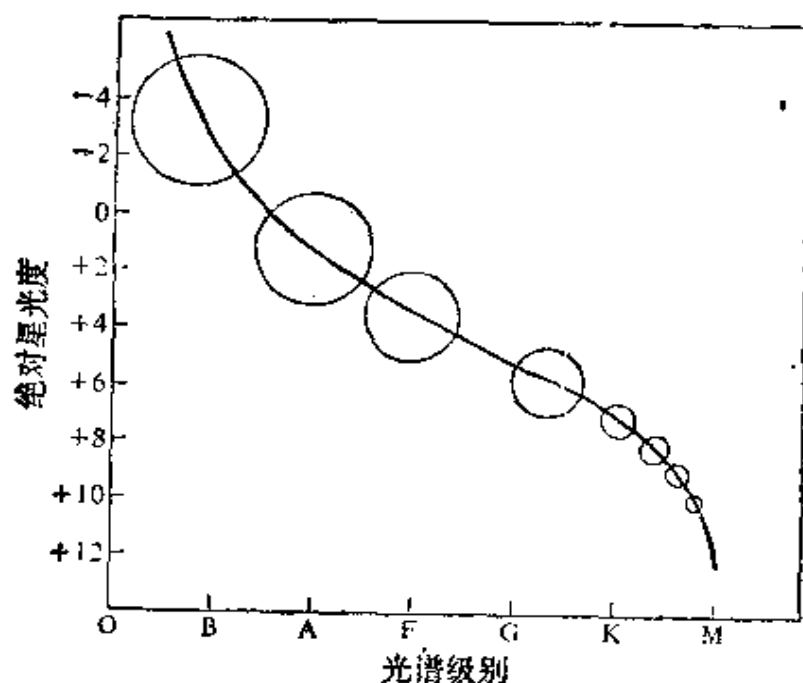


图 1.3 表示主星序中恒星大小及位置之间关系的 HR 图
(注意: 与巨星及超巨星比较, 这些恒星全都是“矮星”)

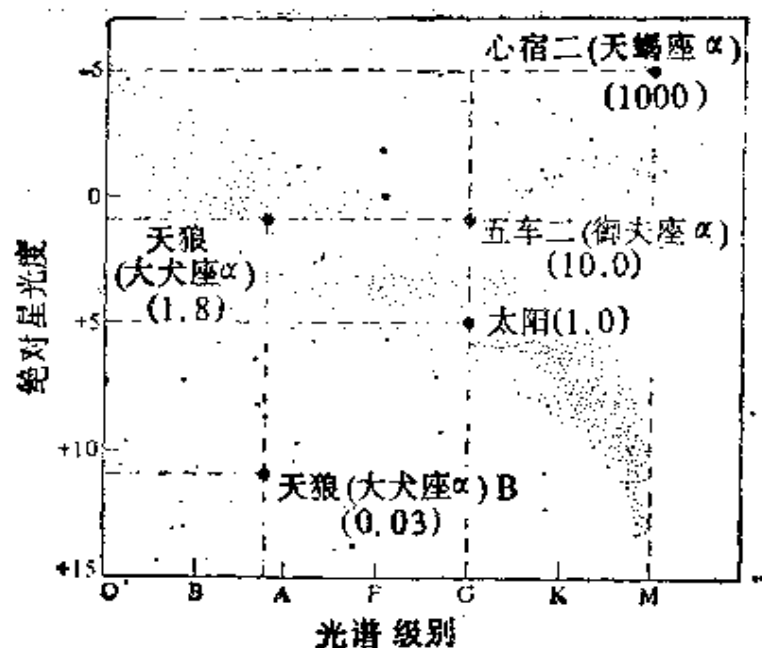


图 1.4 在 HR 图中各种恒星的比较
(括弧中的数字表示恒星的近似半径, 太阳的为 1.0)

这意味着这些恒星是很小的。这些均是白矮星, 象天狼 B, 它的大小与地球差不多, 但是它的质量却与太阳的相同, 暗示其密度约为 $5 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 这表明这些星体具有异乎寻常的致密性质。

现在可以将星体类型的这种描述与热核过程的讨论联系起来, 至于元素的合成将在下一节中讨论。当一个原始恒星开始由星际间的氢和氦以引力收缩的方式形成时, 它的温度升高, 直到它的芯部温度能够维持质子燃烧 (§ 1.4.1) 为止。对于一个质量接近太阳的恒星来说, 这一过程表示在图 1.5 中。这样的恒星可能 90% 的生命耗费在主星序中, 仅失去很少的质量, 但却产生了惊人数量的能量。在芯部氢消耗后 (但恒星外层的氢不消耗), 将导致进一步的收缩, 造成了一个燃烧的氦芯, 从而迫使多数未燃烧的氢进入到广阔而稀薄的外包层。因为这种星体辐射的表面积很大, 尽管有较高的芯部温度, 却不再能维持象以前那样的高温, 所以星

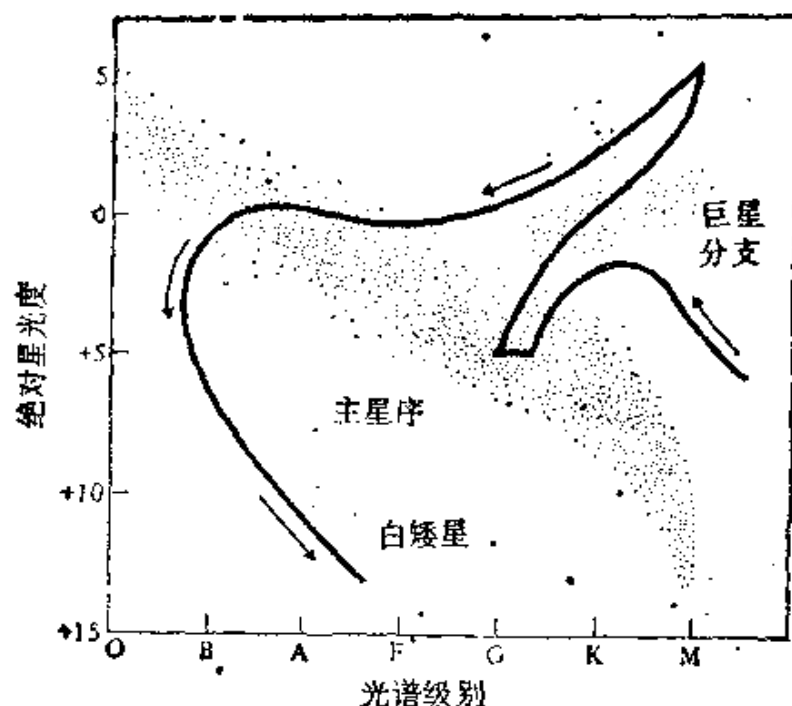


图 1.5 一个质量接近太阳的恒星的可能演化途径
(图示表明从主星序前到白矮星这一阶段的一般过程，并没有指出可能的回头路或其它可能发生的反复无常的进程)

体变成了红巨星。典型的红巨星具有的表面温度在 $3500 \sim 5500 \text{ K}$ 范围内，其发光度约为太阳的 $10^2 \sim 10^4$ 倍，直径约为太阳的 $10 \sim 100$ 倍。在较老的红巨星中，随之发生碳燃烧 (§ 1.4.2)，当它最终死亡而变成白矮星状态时伴随发生 α 过程 (§ 1.4.3)。

事实上，许多恒星是由彼此围绕转动的两个星体形成的双星系伴星。象经常出现的情况那样，如果两个星体具有不同的质量，则较重的那颗将演化得快些，比其伴星更早些达到白矮星阶段。所以当第二个恒星体扩展而变为红巨星时，在它伸展的大气中包住了相邻的白矮星，并造成了不稳定的性质，结果发生能量大爆炸，并使物质转移到更重的伴星上去。处在这一过程中，白矮星的发光度也许会增大 1 万倍，该过程被看作是产生一颗新星（因为此前肉眼是难以看到上述双星的）。

我们在描述 α -过程和 γ -过程时 (§ 1.4.4 和 § 1.4.5) 将会看到, 在较大的主星序恒星中可能发展成更加惊人的不稳定性。如果起始质量在 3.5 个太阳质量以上, 现行的一些理论认为, 引力崩溃可能是一种突变, 以致使体系向内爆炸超出核密度范围而成为一个黑洞。对于质量范围为 $1.4 \sim 3.5 M_{\odot}$ 的主星序恒星来说, 内向爆炸可能在核密度情况下停止而产生一个快速转动的中子星 (密度约为 $10^{14} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 这种星体可以看作是一个发射电磁辐射的脉冲星, 其频率范围很宽, 时间间隔为几分之一秒。在星体内爆炸的这一过程中, 崩溃芯体达到核密度时突然受阻而产生极高的温度 (约 10^{12} K) 和高压, 这将产生一种向外运动的冲击波, 它冲击星体的外套层而产生快速的压缩和温度的猛烈升高, 突然引起许多新的核反应, 并喷射出不少的星体物质。最终的结果是出现一个超新星, 亮度最高可达到原先星体的 10^8 倍。这时, 单独一个超新星的亮度就可以与生成它的星系中所有其它星体的总亮度相比拟。两个月以后, 超新星的亮度按 $55 \pm 1 \text{ d}$ 的半衰期指数衰减。曾经指出, 这一半衰期很接近于 ^{254}Cf 的半衰期, 当 ^{238}U 在氢弹爆炸中受强中子通量照射时, 会产生显著数量的 ^{254}Cf 。来自垂死的红巨星的超新星、新星和不稳定的变星全都是合成重元素的成员, 而它们喷射到星际空间的物质则用于凝集以后各代主星序恒星 (如太阳) 的过程中。应该强调, 化学元素起源的各种理论提出时间都不太久, 而且细致的过程还没有办法充分了解^①。但是这是现今研究中一个非常活跃的领域, 在本章给出的这些结论都是很初步的, 在未来的实验和理论研究中, 无疑地会对它们进行修正和改进。我们目前可以借助这些认识, 对认为是元素合成中的具体核过程进行较详细的讨论。

① 译者注: 1988 年 2 月 22 日, 科技日报报导, 美国航空航天局宣称, 对 1987A 超新星的一系列观察证明, 爆炸星体可产生重化学元素。

1.4 元素的合成^{5~9}

下列提出的各类核反应是用于说明各种类型的恒星及所观测到的元素丰度:

(i) 星球内部的放热过程: 包括(按先后次序)氢燃烧、氦燃烧、碳燃烧、 α -过程和平衡过程(或 e -过程)。

(ii) 中子俘获过程: 包括 s -过程(缓慢中子俘获)和 γ -过程(快速中子俘获)。

(iii) 混杂的过程: 包括 p -过程(质子俘获)和恒星内部的散变, x -过程(包括星际区域内由银河系的宇宙射线引起的散变, 见 § 1.4.7)。

1.4.1 氢燃烧

当收缩聚成一团的氢和氦原子的温度达到 10^7 K 左右时, 就可能进行一连串的热核反应。表 1.2 中所列的是其中最重要的。

总的反应是将 4 个质子转变成 1 个氦核, 加上 2 个正电子和 2 个中微子:

⁵ D. N. Schramm and R. Wagoner, Element production in the early universe, *A. Rev. Nucl. Sci.*, **27**, 37~74 (1977).

⁶ E. M. Burbidge, G. R. Burbidge, W. A. Fowler, and F. Hoyle, Synthesis of the elements in stars, *Rev. Mod. Phys.*, **29**, 547~650 (1957). 这是一篇关于地球上元素合成的全部新近工作的权威性评论。

⁷ L. H. Aller, *The Abundance of the Elements*, Interscience, New York, 1961, 283 pp. 这是对核合成和丰度数据的一本较好的通论书。

⁸ L. H. Ahrens (ed.), *Origin and Distribution of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1979, 920 pp. Proceedings of the Second UNESCO Symposium, Paris, 1977.

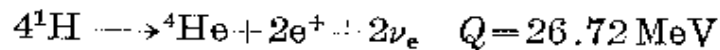
⁹ R. J. Taylor, Origin of the elements, *Rept. Prog. Phys.*, **29**, 489~538 (1966). 本文介绍了新近有关元素起源方面的工作, 同时也加强了对问题的阐明和评论。

⁹ R. J. Taylor, *The Origin of Chemical Elements*, Wykeham Publications, London, 1972, 169 pp. 本书是为物理系新生写的一本很好的关于化学元素起源的导论书。

表 1.2 质子的热核消耗

反 应	释放能量, Q/MeV	反应时间 ^(a)
$^1\text{H} + ^1\text{H} \longrightarrow ^2\text{H} + e^+ + \nu_e$	1.44	$1.4 \times 10^{10} \text{ y}$
$^2\text{H} + ^1\text{H} \longrightarrow ^3\text{He} + \gamma$	5.49	0.6s
$^3\text{He} + ^3\text{He} \longrightarrow ^4\text{He} + 2^1\text{H}$	12.86	10^6 y

(a) 反应时间是指发生反应的组分用去一半所需要的时间, 它对温度和密度十分敏感; 表列数据是相对于太阳中心的温度和密度即 $1.3 \times 10^7 \text{ K}$ 和 $200 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 而言的。



扣除两个中微子带走的能量 ($2 \times 0.25 \text{ MeV}$), 余下总共有 26.22 MeV 的能量用于辐射, 即每一个氦原子辐射 4.20 pJ 或 $2.53 \times 10^9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这一巨大能量的释放主要是由 4 个质子和由其形成的氦-4 核之间的静止质量差 (0.028 原子质量单位) 引起的。在质子、氘核和 ^3He 核之间还有几种循环反应, 为简明起见, 我们省略不论。但是应该注意, 这一转变过程只有 0.7% 的质量损失, 因此恒星的质量近似为一常数。例如, 太阳中每秒有 $600 \times 10^6 \text{ t}$ ($600 \times 10^9 \text{ kg}$) 左右的氢变成 $595.5 \times 10^6 \text{ t}$ 的氦, 其余 $4.5 \times 10^6 \text{ t}$ 的物质转化为能量。这一能量在太阳很深的内部以高能量的 γ -射线形式释放。这些射线与星球物质相互作用, 逐渐变成较长波长的光子; 这些光子到达星球表面射出所需时间可能要 10^6 y 。

事实上, 太阳不象是一个第一代的主星序恒星, 因为光谱数据表明, 太阳中存在着许多较重的元素, 人们认为它们是在其它类型的恒星中形成的, 这些元素后来分布在整个银河系, 最后聚集成后面各代的主星序恒星。由于较重元素的存在, 特别是碳和氮, 催化了一系列的核反应, 从而有助于质子聚合为氦 (H. A. Bethe 和 O. F. von Weizsäcker, 1938 年), 见表 1.3。

总的反应释放出 26.72 MeV , 这与前面的完全相同。但是两个中微子现在分别带走 0.7 和 1.0 MeV , 每个循环留给辐射的能

表 1.3 C—N—O 热核催化作用

核 反 应	Q/MeV	反应时间, $t_{1/2}$
$^{12}\text{C} + ^1\text{H} \longrightarrow ^{13}\text{N} + \gamma$	1.95	$1.3 \times 10^7 \text{ y}$
$^{13}\text{N} \longrightarrow ^{13}\text{C} + e^+ + \nu$	2.22	7 min
$^{13}\text{C} + ^1\text{H} \longrightarrow ^{14}\text{N} + \gamma$	7.54	$3 \times 10^6 \text{ y}$
$^{14}\text{N} + ^1\text{H} \longrightarrow ^{15}\text{O} + \gamma$	7.35	$3 \times 10^5 \text{ y}$
$^{15}\text{O} \longrightarrow ^{15}\text{N} + e^+ + \nu$	2.70	82s
$^{15}\text{N} + ^1\text{H} \longrightarrow ^{12}\text{C} + ^4\text{He}$	4.96	10^6 y

量只有 25.0 MeV (即 4.01 pJ)。在 ON 循环中, 库仑势垒要比直接的质子-质子反应高出 6~7 倍, 因此在温度到达 $1.6 \times 10^7 \text{ K}$ 左右时, 催化循环才占优势。例如, 在太阳中, 估计仅 10% 的能量来自这一过程, 而其余的大部分是来自直接的质子-质子反应。

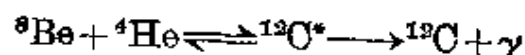
在一个象太阳那样的主星序恒星中, 当消耗近 10% 的氢而产生氦时, 向外辐射的热压力就不足以抵消引力吸引。因此接着发生下一步收缩阶段, 这一过程中氦聚集为一个稠密的中芯(密度约 $10^5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 温度可能升高到 $2 \times 10^8 \text{ K}$, 这就足以克服氦核周围的库仑势垒, 因此可以发生氦的燃烧(核聚变), 即氦围绕这个芯部形成一宽广而单薄的包层, 结果这种恒星快速地从主星序演化成为一个红巨星 (§ 1.3)。

1.4.2 氦燃烧及碳燃烧

氦燃烧时发生的主要核反应为:

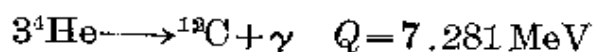


和

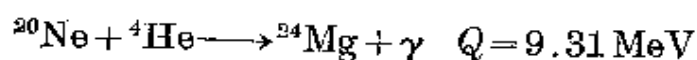
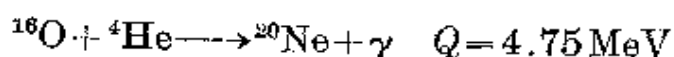
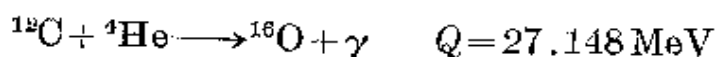


^8Be 核不稳定, 会发射 α -粒子 ($t_{1/2} \approx 2 \times 10^{-16} \text{ s}$), 它只比组成它的氦核稳定 0.094 MeV, 在达到红巨星芯部的条件下, ^8Be 与 ^4He 的平衡比计算值约为 10^{-9} 。这个数虽然不大, 但却可以使用别的方式不可能发生的三体碰撞发生。从星球核创生理论的考虑来说, 这

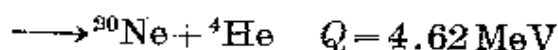
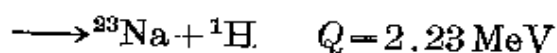
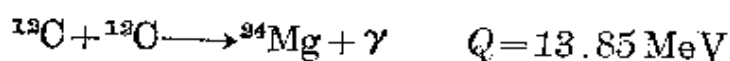
是值得重视的。F. Hoyle 在 1954 年预言：放射性激发态 $^{12}\text{C}^*$ 比基态 ^{12}C 的能量高出 7.70 MeV，约在 3 年之后实验观测到它高出的能量为 7.653 MeV。实验还指出，能量差 $Q(^{12}\text{C}^* - 3^4\text{He})$ 为 0.373 MeV，由此得出总的反应能为：



接着发生进一步的氦燃烧反应，在这一过程中合成一些更重的核：



这些反应消耗了前面氦燃烧过程中产生的氦，并发展成由碳、氧和氖组成的芯部，最后又象以前那样进行引力收缩并产生热量。当温度达到 $5 \times 10^8 \text{ K}$ 左右时，才可能发生碳燃烧以及还必须考虑到的其它一些过程。因此现在认为，老化的红巨星能够产生一个富碳的核反应堆堆芯，其密度的数量级为 $10^4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。典型的起始反应为：

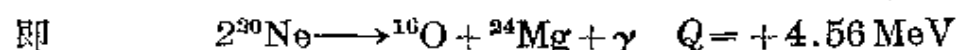
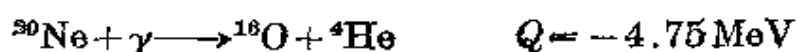


算出这些反应的时间标度为： $6 \times 10^8 \text{ K}$ 时约为 10^5 y ， $8.5 \times 10^8 \text{ K}$ 时约为 1 y 。应该指出，在这些过程中有氢和氦生成，使产生上述质量范围核素的许多连续核反应成为可能。

1.4.3 α -过程

一个恒星在红巨星阶段以后的演化，在某种程度上取决于其质量。如果质量不大于 $1.4 M_{\odot}$ ，便可能再次明显地收缩，然后进入其生命的振荡阶段，以后再变成一个白矮星 (§ 1.3)。随着氦和碳的耗竭，芯部收缩会使温度上升到 10^9 K 左右，在恒星内部， γ -射

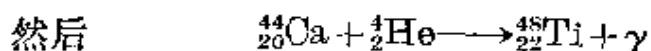
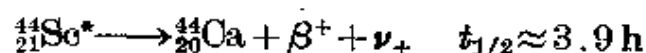
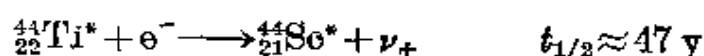
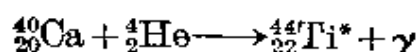
线的能量升高到足以引发吸热反应 $^{20}\text{Ne}(\gamma, \alpha)^{16}\text{O}$ 。放出的 α 粒子能透入其它氦核的库仑势垒,引起强烈的放热核反应,生成 ^{24}Mg :



释放出来的某些 α -粒子也能冲进 ^{12}C 而产生更多的 ^{16}O , 且生成的 ^{24}Mg 能够进一步发生 $^{24}\text{Mg}(\alpha, \gamma)^{28}\text{Si}$ 反应。类似的方式可以得到 ^{32}S , ^{36}Ar 和 ^{40}Ca 。这种过程被看作是造成所谓的 α -粒子核的比例减少(图 1.1 和图 1.6)的原因。有关数据如下(为了比较,还包括了氦和碳燃烧产生的 ^{20}Ne):

核素	(^{20}Ne)	^{24}Mg	^{28}Si	^{32}S	^{36}Ar	^{40}Ca	^{44}Ca	^{48}Ti
Q_α/MeV	(9.31)	10.00	6.94	6.66	7.04	5.28	9.40	9.32
相对丰度(观测值)	(8.4)	0.78	1.00	0.39	0.14	0.052	0.0011	0.0019

在某种意义上说, α -过程类似于氦燃烧,但是与氦燃烧的区别在于消耗的 α -粒子的来源完全不同。直接的 α -过程停止在 ^{40}Ca , 因为 $^{44}\text{Ti}^*$ 对电子俘获衰变来说是不稳定的。因此(为清楚起见,注上了原子序数作为下角码):



一个恒星处在这种 α -阶段所花去的总时间可能约为 $10^3 \sim 10^4 \text{ y}$ (图 1.7)。

1.4.4 e-过程(平衡过程)

在主星序图上部的那些更大的恒星(即质量处于 $1.4 \sim 3.5 M_\odot$ 。

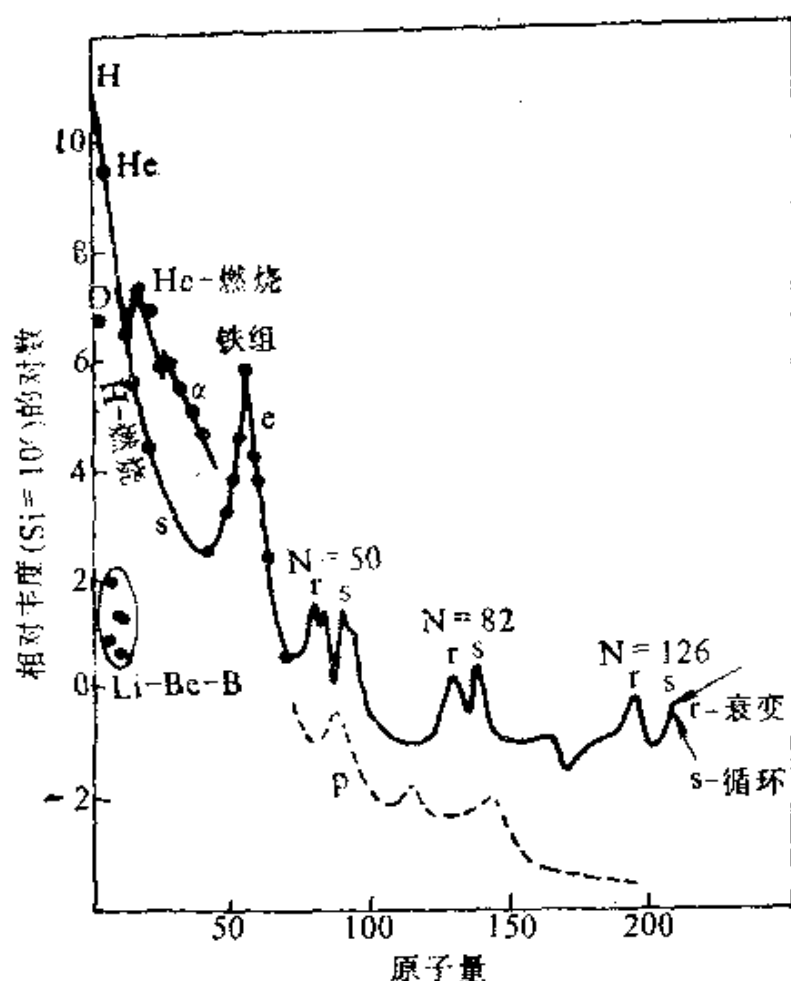


图 1.6 图 1.1 中宇宙丰度曲线的主要特征示意关系
(图中按照各种不同的星球反应来标记, 人们认为这些反应与相应元素的合成有关。根据 W. M. Burbidge 等人的资料^①)

范围中的恒星)的历史与前面几节中讨论的稍有不同。我们已经看到 (§ 1.3), 这些恒星消耗它们的氢要比小一些的恒星快得多, 因此在主星序中花费的时间较短。在氢远未耗尽之前, 它们的内部已经开始了氦反应, 而且在其生命的中间阶段, 可能只是稍稍膨胀, 最后变为不稳定并发生猛烈爆炸, 向星际空间喷发大量的物质。这种爆炸在地球上被看作是超新星, 大约比普通新星的发光度大出 10000 倍。在这一突异性爆发之前的几秒 (或几分) 钟内, 在 $3 \times 10^8 \text{K}$ 温度以上, 能大量地发生许多类型的核反应, 如 (γ, α) , (γ, p) , (γ, n) , (α, n) , (p, γ) , (n, γ) 和 (p, n) 等 (图 1.7)。这

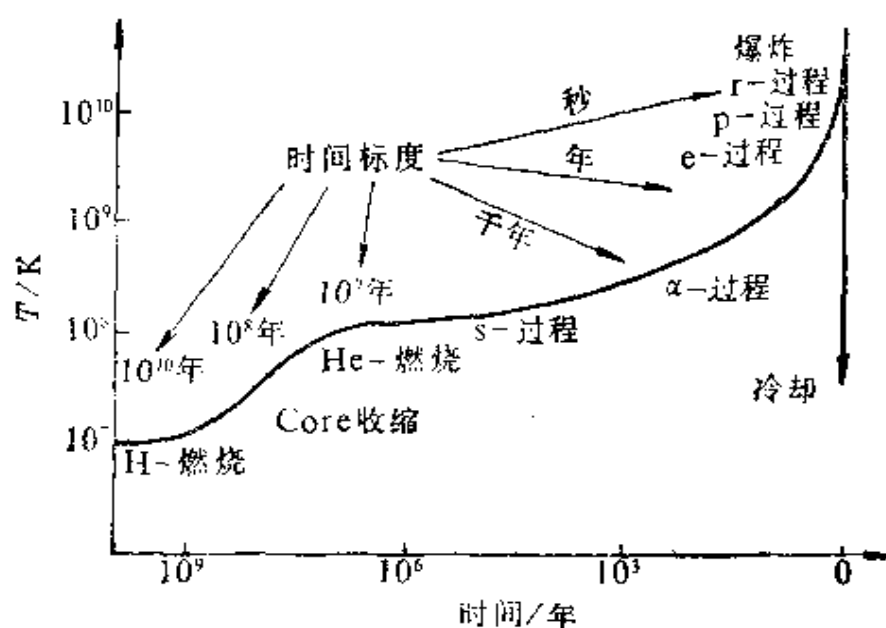


图 1.7 恒星中各种元素合成过程的时间标度
(曲线给出的是质量约为一个太阳质量的恒星中心温度与时间的关系,
图是示意性的)

可以发生核素大量相互转换的变化,并在各种核、自由质子及中子之间快速建立统计平衡。人们以这种过程来解释从 $_{22}\text{Ti}$ 到 $_{29}\text{Cu}$ 各种元素的宇宙丰度。尤其因为 ^{56}Fe 处于核结合能曲线的峰值部位,所以这一元素要比远离这种最稳定状态的那些元素明显得丰富。

1.4.5 s-过程和 r-过程(中子的慢速吸收和中子的快速吸收)

伴有发射 γ -射线的缓慢中子俘获过程(s-过程)可看作是合成质量范围 $A=63\sim 209$ 中大多数同位素的过程,同时也是合成 $A=23\sim 46$ 范围内许多非 α -过程产生核素的主要过程。这些过程可能发生在红巨星中,跨越的时间区约 10^7y ,而且对每一核素来说,生产回路的典型时间范围为 $10^3\sim 10^5\text{y}$ 。已经设想出几种星球的中子源,但最合适的大概是放热反应 $^{13}\text{O}(\alpha, \text{n})^{16}\text{O}$ 和 $^{21}\text{Ne}(\alpha, \text{n})^{24}\text{Mg}$ 。在这两种情况中,靶核($A=4n+1$)是由较稳定

的 $4n$ 核通过 (p, γ) 反应, 继而发射正电子产生的。

因为在 s -过程中包括很长的时间标度, 通过 (n, γ) 反应生成的不稳定核素有足够的时间由于 β^- 衰变(发射电子)而蜕变。因此, 决定 α -过程生成元素的相对丰度的根本因素是其前身核素的中子俘获截面。据此, 可以用该过程巧妙地说明丰度图中 $A=90$, 138 和 208 等附近出现的局部峰, 因为这些部位是在异常稳定的核(中子“幻数”50, 82 和 126)附近, 具有很小的中子俘获截面(图 1.6), 由于阻滞了进一步的反应而浓度积累起来。有些特殊核素如 ^{89}Y 和 ^{90}Zr , ^{138}Ba 和 ^{140}Ce , ^{208}Pb 和 ^{209}Bi 的较高丰度也可以用这种方式来理解。

与前面讨论的比较缓慢的过程相反, 也可能出现这样的情况(例如, 在超新星爆发的 10^9K 左右时), 在发生 β -衰变之前使许多中子连续地快速加到一个核上。这种 r -过程的时间标度设想为 $0.01\sim 10\text{s}$, 这样, 可以用 200 多个中子在 $10\sim 100\text{s}$ 内加到一个铁核上。只有当过量富含中子的核产物对 β^- 衰变极端不稳定且中子的吸收截面减小到接近“幻数”时, 才发生 8~10 次一连串的 β^- 发射, 使产物回到稳定的核素区。这令人信服地说明了 $A=80$, 130 和 194 附近的局部丰度峰值, 它们比相应的 s -过程极大值的核素约小 8~10 个质量单位(图 1.6)。还需指出, 几种较轻元素的富中子同位素也可能是 r -过程的产物, 如 ^{36}S , ^{46}Ca , ^{48}Ca , 或许还有 ^{47}Ti , ^{49}Ti 和 ^{50}Ti 。这些核素虽不如这些元素的其它核素丰富, 但毕竟是能稳定存在的物种, 而且亦不易用其它可能的方法来合成。

还必须考虑重元素存在的问题。锝和钷的所有同位素的半衰期都不长, 这足以说明它们在地球上不存在的原因。尽管没有一种原子序数大于 $_{83}\text{Bi}$ 的元素具有稳定的同位素, 其中许多元素(特别是 $_{84}\text{Po}$, $_{85}\text{At}$, $_{86}\text{Rn}$, $_{87}\text{Fr}$, $_{88}\text{Ra}$, $_{89}\text{Ac}$ 和 $_{91}\text{Pa}$)的存在可以根据

与其放射性前身长期处于平衡来理解, 它们的相对浓度由产生它们的放射性系中诸同位素的不同半衰期来确定。下面应解释宇宙中钍和铀存在的问题, 这些同位素中最长寿命的是 ^{232}Th ($t_{1/2} = 1.4 \times 10^{10} \text{ y}$)、 ^{238}U ($t_{1/2} = 4.5 \times 10^9 \text{ y}$) 和 ^{235}U ($t_{1/2} = 7.0 \times 10^8 \text{ y}$)。钍的半衰期与宇宙年龄 (约 $1.8 \times 10^{10} \text{ y}$) 相仿, 因此其存在不难理解。如果现在地球上全部的铀是由一次超新星事件的 r-过程产生的, 则该事件应发生在 $6.6 \times 10^9 \text{ y}$ 以前 (§ 31.2.2)。如果它们是由多次超新星事件参与这一过程 (看来比较可能), 而且在时间上是均匀分布的话, 那么这些事件一定始于约 10^{10} y 以前。不论哪种情况, 远在太阳系形成即 $(4.6 \sim 5.0) \times 10^9 \text{ y}$ 以前, 看来铀就已经形成了。对 ^{232}Th , ^{235}U 和 ^{238}U 的形成和衰变的最近一些研究表明, 我们的银河系已有 $(1.2 \sim 2.0) \times 10^{10} \text{ y}$ 的高龄。

1.4.6 p-过程 (质子捕获过程)

前几节已经扼要地讨论了重核的质子捕获过程。也可以引用 (p, γ) 反应来说明丰度比邻近正常富含中子的核素丰度要低的许多富含质子的核素存在 (图 1.6)。这样的核素也可以由 γ -射线逐出一个中子即 (γ, n) 反应来产生。该过程也可能又与很短时间标度中的超新星活动有关。除了 ^{113}In 和 ^{115}Sn 之外, 认为是以这种方式产生的 36 种核素都具有偶数质量数, 其中最轻的是 ^{34}Se , 最重的是 ^{196}Hg 。

1.4.7 x-过程

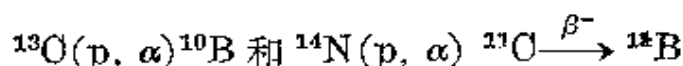
图 1.1 和图 1.6 的最明显特征之一是锂、铍和硼的稳定同位素的丰度很低¹⁰。令人困惑的问题是没有解释为什么这些丰度是

¹⁰ H. Reeves, Origin of the light elements, *A. Rev. Astron. Astrophys.*, 12, 437 ~ 69 (1974). 本文是关于氘、氦-3、锂、铍和硼丰度问题的解释。

如此之小,而解释了这些元素为什么会存在,因为在前几页侧重描述热核反应正常顺序而忽略了它们的同位素。其次,氘和 ^3He 虽属于氢燃烧过程的一部分,但是实际上它们将被这一过程完全耗尽。所以它们在宇宙中的存在,哪怕以相当小的丰度存在,也是很奇怪的。再者,即使在恒星中产生这样一些核素,但在星球内部的强热下也无法幸存。因为从其结合能来看,氘在 $0.5 \times 10^9 \text{ K}$ 以上破坏,而Li, Be和B则分别在 $2 \times 10^9 \text{ K}$ 以上、 $3.5 \times 10^9 \text{ K}$ 以上和 $5 \times 10^9 \text{ K}$ 以上被破坏。根据几乎所有的恒星光谱来看,不存在氘和 ^3He ,现在一般认为,在原始大爆炸的最后几秒钟内,通过核合成生成了它们,而破坏它们的主要因素则是星球发展过程。

现在似乎认为, ^6Li , ^7Li , ^9Be , ^{10}B 和 ^{11}B 五种稳定核素主要是由银河中宇宙射线轰击所引起的散变(即碎裂)反应产生的(α -过程)。宇宙射线由各式各样的原子粒子组成,它们以相对论速度穿过银河。在宇宙射线中,虽然 ^1H 和 ^4He 是最丰富的组分,但是已经探测到了从氢到铀范围内的各种核素的丰度: ^1H 为500, ^4He 为40,原子序数从3到9的所有粒子为5, $Z \geq 10$ 的所有粒子约为1。不过,因为Li, Be和B远较Se, Ti, V和Cr(紧靠铁的丰度峰位之前)来得丰富,所以宇宙射线的核素丰度与星球的丰度有明显的差异。这些事实的最简单说明为:宇宙射线中的较重粒子,在银河系长距离旅行时,偶然与星际间气体的原子(主要是 ^1H 和 ^4He)碰撞,因而成为碎块。这种称之为碎裂或散变的情况,是指由较重的核产生较轻的核。反之,高速的 ^4He 粒子也可能偶然与星际间的铁组元素及其它重核碰撞,因此引起散变。一方面生成Li, Be和B(甚至可能生成一些 ^2H 和 ^3He),另一方面生成从Se到Cr之间的元素。我们已了解到,在各种星球过程中也生成一些较轻的过渡元素,但是对质量范围为6~12的元素的存在,目前只能用低温、低密度的星球外层的过程来满意地说

明。除了散变以外,经过超新星的冲击波之后,星际间的(p, α)反应可能对硼同位素的合成也有贡献:



总而言之,现在已经能够运用各种核的合成来说明 ^{209}Bi 以前各种元素的 273 种已知稳定同位素的存在,并且至少可以概略地了解它们在宇宙中的相对浓度。由于所假设的可能的核之间转变和反应数目十分巨大,使得仔细的计算极其困难。根据各种核素的已知相对原子质量,可以方便地算出能量变化,但由于不知道许多反应的截面(几率),而难以精确计算在极端条件下甚至是稳定的恒星条件下的反应速率和平衡浓度。在超新星爆发期间的条件和反应则更难精密确定。但是,显然最近 20 年来,在说明化学家常用元素的同位素丰度上令人迷惑的变化方面已经有了实质性的进展。各种元素的同位素组成的近似恒定性属于巧合,这是宇宙在形成太阳系所需时间过程中而达到的准稳定状态的结果。思考一下这个问题是很有趣的:假设各元素有广泛地不同的同位素组成,则重量法分析就不可能办到,19 世纪的化学也几乎不可能发生巨大的发展,这样,化学恐怕就不能作为一门定量科学出现。同样人们也不会再对下面情况惊奇:元素的原子量不必总是具有“恒定性”,原子量具有变动性则是意料中的事,特别是在轻元素中。显然原子量的变动将影响物理化学测量和定量分析。

1.5 原 子 量¹¹

“原子量”或“平均相对原子量”的概念是化学发展的基本概

¹¹ N. N. Greenwood, Atomic weights, Ch. 8 in Part I, Vol. 1, Section O, of Kolthoff and Elving's *Treatise on Analytical Chemistry*, pp. 453~78, Interscience, New York, 1978. 本书给出了原子量测定的历史和技术以及它们的意义,并配有原子量报告的全部文献清单的说明。

念。Dalton 起初提出,任一指定元素的所有原子具有相同的不变的重量,但是在本世纪初发现同位素以后,方知只有核素才具有这一性质。现在,一种元素的同位素组成的可变性(不论是天然的还是人工诱发的),否定了定义大多数元素原子量的可能性。当今的趋势是将一种元素的一个原子的原子量定义为“这一元素每个原子的平均质量与一个 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 相比的数值”。元素的原子量(平均相对原子质量)是无量纲数,因此没有单位,强调这一点是重要的。

因为原子量在化学中至关重要,自 Dalton 提出第一张原子量表(1803~1805 年)之后,原子量不断在精确和改进。1808 年 Dalton 在他的原子量表中已包括了 20 种元素,这些结果在随后的几十年中由 Berzelius 进行了大量的补充和修改。表 1.4 中列出了过去 100 年中,在原子量的准确度和精密度方面发生的明显而连续改进的情况。1874 年所引用的原子量中没有一个准确度优于 $1/200$,而到 1903 年时所引用的数值中已有 33 种元素达到 $1/10^3$,其中 2 种(银和碘)引用值达到 $1/10^4$ 。今天已知的大多数原子量数值达到 $1/10^4$,其中 23 种元素的精确度接近或超过 $1/10^6$ 。这一进展首先归功于改进了化学方法,特别是在 1900 年到 1935 年间,越来越多地使用石英器皿和电炉熔融而减少了沾污的可能性。后来使用了质谱测量技术,使精确度进一步提高。在 1935 年的原子量表中,首次使用质谱测量数据来确证原子量,到 1938 年左右,质谱测定的数值已经优于化学法测定的氢和氧,也优于气体密度法测定的氮。在 1959 年,有 50 种以上元素的原子量数值仍旧是基于经典的化学方法,但是到 1973 年左右,这一数目已减少到 9 种(Ti, Ge, Se, Mo, Sn, Sb, Te, Hg 和 Tl)或 10 种(如果 Zn 的库仑测定也算作是化学方法的话)。还有 8 种元素的原子量数值是基于化学法与质谱测量数据的适当结合,但其余所有元素引用值完全

是基于质谱测量的数据。

但是, 精确的相对原子量测量并不能直接得到精确的原子量数值, 还必须测定各种同位素的相对丰度。从表 1.4 不难看出, 这一点可能成为一种限制精确度的因素: 镧(只有一种天然稳定同位素)的原子量数值要比其相邻元素铈(具有 4 种天然稳定同位素)精确 100 倍。

表 1.4 某些选定元素的原子量数值演变情况^(a)
(所选择的年代是由表下面给出的原因决定的)

元素	1873~1875 年	1903 年	1925 年	1959 年	1961 年	1981 年
H	1	1.008	1.008	1.0080	1.00797	1.00794(±7)gmr
C	12	12.00	12.000	12.011 15	12.01135	12.011r
O	16	16.00	16.000	16	15.9994	15.9994(±3)gr
P	31	31.0	31.027	30.975	30.9738	30.97376
Ti	50	48.1	48.1	47.90	47.90	47.88(+3)
Zn	65	65.4	65.38	65.38	65.37	65.38
Se	79	79.2	79.2	78.96	78.96	78.96(±3)
Ag	108	107.93	107.880	107.880	107.870	107.8682(±3)g
I	127	126.85	126.932	126.91	126.9044	126.9045
Ce	92	140.0	140.25	140.13	140.12	140.12g
Pr		140.5	140.92	140.92	140.907	140.9077
Re			188.7 ^(b)	186.22	186.22	186.207
Hg	200	200.0	200.61	200.61	200.59	200.59(±3)

(a) 最后一行的某些数值后面附有 g, m 和 r 等注释, 它们的含义可见正文。

(b) 铼的原子量值首次于 1929 年列出。

对年代的注释:

1874 年, 美国化学学会建立(列出 64 种元素);

1903 年, 第一张国际原子量表(列出 78 种元素)

1925 年, 原子量表的重要评论(列出 83 种元素);

1959 年, 基于氧=16 的最后一张原子量表(列出 83 种元素);

1961 年, 对全部原子量数据重新评定并以 $^{12}\text{C}=12$ 为基础修正(83 种元素);

1981 年, IUPAC 最新采用的数据(列出 87+19 种元素)。

1.5.1 原子量的不确定度

现在, IUPAC(国际纯粹化学和应用化学联合会)的原子量和同位素丰度委员会每两年审订一次元素原子量的数值。他们推荐的原子量可查文献¹², 其数据的可信度上仍有很大的变化。图 1.8 概括了表列数据中的相对不确定度。可以看出, 所有数值的可信度均优于 $1/1000$, 大多数的可信度优于 $2/10^4$ 。在这张图上硼的不确定度独占鳌头, 这并不是因为实验误差(由于采用校准过的质谱计测量, 所得出的结果精确度很高), 而是由于 ^{10}B 和 ^{11}B 两种同位素的相对丰度的自然变化, 使得所列举的值在 10.81 左右至少有 ± 0.003 的相对不确定度的数值范围。相反, 象钛和钫这样的元素, 在同位素丰度上不是没有已知的变化, 而是没有可采用的校准过的质谱计数据, 这些元素分别有 5 和 7 种稳定同位素, 极难得到高的精确度, 在未来的改进中它们是优先对象。

对于只有 1 种稳定同位素的元素来说, 其原子量知道得最精确, 这种同位素的相对原子质量至少能够测定到 1 ppm, 在自然界没有可变性。这样的元素有 20 种: Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au 和 Bi(注意: 除铍以外, 所有元素的原子序数均为奇数——为什么?)。

具有 1 种主要同位素的元素也可能进行很精确的原子量测定, 因为同位素组成的变化或它们测定时的误差对原子量的质谱计测定值的影响相应较小。有 9 种元素(H, He, N, O, Ar, V, La, Ta 和 U)具有 1 种同位素的丰度在 99% 以上, 碳也接近这一类(^{13}C 的丰度仅为 1.11%)。

¹² IUPAC Inorganic Chemistry Division, Atomic Weights of the Elements 1981, *Pure Appl. Chem.* **55**, 1101~18(1983)。这是最近的报告, 除了原子量外, 还列出了每种元素的同位素组成并讨论了最常遇到的一些问题。

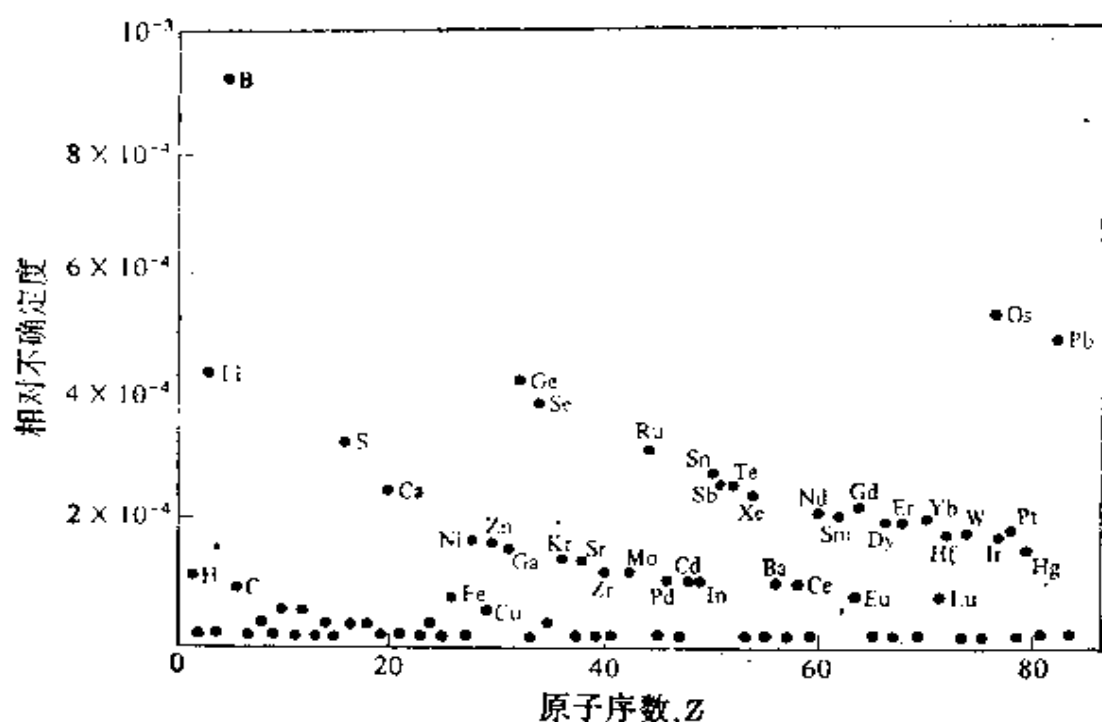


图 1.8 原子量的相对不确定度(1979 年)

在正常的地球物料中, 已知的同位素组成上的变化妨碍了 9 种元素原子量的更精确化。在原子量表中, 这些原子量值带有脚注 r。对于这些元素(H, Li, B, C, O, S, Ar, Cu 和 Pb)中的每一种来说, 任一给定样品所测定的原子量的可达精确度要比其推荐值高, 后一值要适用于各种样品, 必须包括所有商品化的大地资源中同位素组成的一切已知变化。例如, 氢, 校准的质谱计原子量测定现在可以达到的精确度大约是第六位有效数字上的 ± 1 , 但由于地球上天然氘含量的变化, 所以给出的推荐值是 $1.00794(\pm 7)$ 。与实验室药品(如 H_2O)相应的最佳值是 1.00797 。但应该注意, 实验室中使用的氢气由电解法制得时, 总会偶然地伴有氘的贫化, 对于这类样品, 原子量接近 1.00790 。相反, 有意分馏以获得重水(每年几千吨)或得到的氘化试剂, 意味着氢的原子量趋近 2.014 对这样的加浓物料使用或处理时, 必须十分小心避免“正常”样品的沾污。

对其它 8 种元素中的每一种都可以讲出天然变化性的有趣故事。确实,测定同位素组成上的这种变化,是目前阐明各种矿体的地球化学历史的重要工具。例如,发现从直馏德克萨斯硫得到的硫原子量不同于硫酸盐矿物得到的硫原子量,对于地球上的样品来说,发现其总的变化范围为 ± 0.01 ,虽然对单个样品的原子量测定精确度达 ± 0.00015 ,但这种变化范围限制了只能用 32.06。硼则象前面指出的那样受到这一不利因素的影响更大,实际的原子量能从 10.807 到 10.819 变动,这取决于矿物是来源于土耳其还是美国。

在市场上购用的物料中,由于同位素组成上是随意的或未弄清的变化(在原子量表中带有脚注 m),在原子量方面可能发生的实质性偏差更叫人难办。现在属于这种情况的有 7 种元素(H, Li, B, Ne, Kr, Xe 和 U),另一些元素(如 He, C, N 和 O)可能也受到这一因素的影响。在核反应堆技术和核武器生产方面,现在广泛使用经过分离或部分富集的 Li, B 和 U 的同位素,而有时却将得到的同位素中已经贫化的不要的残渣料倾销到市场上,并作为“正常”物料卖出。因此,偶然买进的锂盐中, ^6Li 可能已经明显地贫化(天然 ^6Li 的丰度为 7.5%),大的供应商号出售的锂只含 3.75% 的 ^6Li ,这样引起原子量的变化为 0.53%。由于这一原因,现今美国可得到的所有锂化合物都是可疑的,根据这类化合物得到的定量数据也不太可靠。此外,从反应堆燃料发生的裂变产物中进行“挤奶”操作得到的稀有气体,并将这些物料销售,会产生具有反常同位素组成的样品。这种影响,特别是对物理化学计算的影响可能是严重的,虽然不希望提出这样的警告,但必须时刻记住,原子量表中带有脚注 m 的元素都存在着这样的偏差的可能性。

下一节将讨论由放射性元素所引起的有关问题。

1.5.2 放射性元素问题

元素在其天然存在的同位素中含有放射性核素时, 它们的同位素相对浓度总是随着时间在变化, 因此原子量也连续发生改变。这种变化究竟在化学上是否有意义取决于各种核素转变的半衰期和相对丰度。同样几种元素(如 Ar, Ca 和 Pb)的稳定同位素的实际浓度也会受与其结合的另一一些元素的影响, 后者带有放射性前身(即 ^{40}K , ^{238}U 等)的这些核素, 能产生数量变化着的有关的稳定同位素。还有一些元素(如镨、铽和超铀元素)是通过核反应合成的, 核反应产生的是该种元素的单一同位素。因此, “原子量”取决于所合成的特定同位素, “正常的”原子量概念在此已不适用。例如, 回旋加速器生产的镨是 ^{97}Tc ($t_{1/2}=2.6\times 10^6\text{ y}$), 其原子量为 96.906, 而裂变产物中镨是 ^{99}Tc ($t_{1/2}=2.13\times 10^5\text{ y}$), 其原子量为 98.906, 但是最长寿命的同位素是 ^{98}Tc ($t_{1/2}=4.2\times 10^6\text{ y}$), 其原子量为 97.907。

至少有 19 种元素确实具有天然存在的不稳定同位素。但通常却不认为它们是放射性元素。虽然天然存在着少量的 ^3H ($t_{1/2}=12.33\text{ y}$) 和 ^{14}C ($t_{1/2}=5.73\times 10^3\text{ y}$), 对这些元素的原子量没有影响, 但它们在其它研究领域是极端重要的。 ^{40}K ($t_{1/2}=1.28\times 10^9\text{ y}$) 的放射性影响到其子体元素氩(通过电子俘获)和钙(通过 β^- 发射)的原子量, 但幸好这一特定同位素的绝对丰度不高 0.0117%, 对钾本身的原子量影响不大。其余的 16 种“稳定”元素的放射性同位素的半衰期全部大于 10^{10} y , 因此, 通常对这些元素的原子量影响很小, 甚至在 ^{115}In ($t_{1/2}=5\times 10^{14}\text{ y}$, 丰度为 95.7%) 和 ^{187}Re ($t_{1/2}=5\times 10^{10}\text{ y}$, 丰度为 62.6%) 的情况中, 即使它们是最丰富的同位素, 其影响也很小。但是要注意, 在地质时间标度中, 在含铼的矿物中(通过 ^{187}Re 的 β^- 衰变)可能积聚起显著浓度

的 ^{187}Os , 因此, 产生出来的铱样品就具有反常的原子量, 接近于 187, 而不是发布的数值 190.2。铅是最早知道受到这种同位素干扰的元素, 实际上, 发现和说明同位素的重要性是受到 19 世纪末 20 世纪初 T. W. Richards 无法处理结论的启迪: 即有一组不同地质起源的铅样品, 在化学性质上相同但原子量却不同。现在已知的可能变化几乎包括了质量数从 204 到 208 的整个范围。凡是地质样品中具有反常同位素组成, 则在原子量表给这些元素以脚注 g。除了刚刚讨论的 Ar, Ca, Os 和 Pb 之外, 这样的可变性至少影响着其它 26 种元素, 包括 Sr (由 ^{87}Rb 经 β^- 衰变而成)、Ra、Th 和 U。实际上影响着周期表中约 1/3 元素的一个引人注目的例子, 是不久前在非洲 Oklo 发现史前期自然核反应堆 (参看 § 31.2.2) 所揭示的。幸运的是, 这个矿只是铀矿资源, 所以不影响有关其它元素的样品。

总之, 综合考虑本节及前节讨论的一些因素, 只有 20 种单核素元素的原子量可看作为“本性是恒定的”, 对其它所有元素来说, 原子量本来就是趋于变动的。在某些情况下, 即使对精确度的要求一般, 原子量的变动也足以影响到定量结果的可靠性。

1.6 思考问题

- * 引力仅为静电力的 $1/10^{37}$, 核力的 $1/10^{39}$, 但在将原始恒星加热到 10^7K 的过程中, 引力则起着初始的作用。(提示: 在太阳中有 10^{37} 个原子)。
- * 质子-质子反应、氢燃烧核反应、碳燃烧核反应和 e^- 过程依次需要较高的温度。
- * 相对于自然界中的所有其它核素来说, 氢是不稳定的, 但它在宇宙中却是最丰富的元素。
- * 最稳定的核存在于铁和镍的同位素中, 而这两种元素在宇宙中

质量却少于 1%。

- * 氦、锂、铍和硼在恒星中根本不存在，但却是宇宙射线的一种主要组分。
- * 尽管只有星球的光层是直接可见的，但光谱数据却可用于估测恒星中的元素浓度。
- * 在很高的星球温度下，氢被电离，因此没有电子光谱。在较低温度时，氢处于基态，但其电子发射光谱却处于远紫外区，且由于地球大气的吸收，所以在地球上不能观察到。

第 2 章

化学周期性与周期表

2.1 引 言

化学周期性原理对于无机化学的研究十分重要。元素周期表能使已知的化学事实系统化与合理化,能预言新的化学事实并进一步提出富有成果的研究领域。没有其它任何形式具有元素周期表这样的归纳能力。现在,原子的精细电子结构已能从本质上解释化学周期性与元素周期表。在上世纪末和本世纪初,它们在说明神奇的放射性现象和量子效应方面的确起了重要作用。后来,量子效应还导致产生了 Bohr 氢原子理论。由于这种重要地位,出现如下情况就不足为奇了:自 1869 年 Mendeleev 发表他的创见性论文之后,人们写出了无数篇(本)这方面的论文和书籍,提出了约 700 种形式的周期表(可分为 146 类或副类)^{1~3}。现将它们的发展历史简要地归纳在下页的专题资料中。

¹ F. P. VENABLE, *The Development of the Periodic Law*, Chemical Publishing Co., Easton, Pa., 1896. 这是最早对周期表的一般性评述,几乎收集了当时发表的所有周期表。

² E. G. MAZURS, *Graphic Representation of the Periodic System during One Hundred Years*, University of Alabama Press, Alabama, 1974. 本书对 700 多种形式的周期表进行了周密的拓扑分类,突出它们各自不同的特征。作了很好的历史剖析并附有大量的参考文献。

³ J. W. VAN SPRONSEN, *The Periodic System of the Chemical Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1969, 368 pp. 本书对 Mendeleev 周期表发现的历史发展,作了非常好的现代化描述,也包括对其它人早期工作贡献的评价。

周期表并没有哪一种是唯一的最好形式, 因为选择哪种周期表取决于使用它的目的。某些形式强调化学关系和化合价; 而另一些则着重元素的电子构型, 或各周期对原子结构的壳层和亚层的依赖关系。就我们的使用目的而言, 最方便的形式是所谓“长式”周期表, 它将镧系元素和锕系元素分列出来。本章以下各节将概括介绍:

- (a) 按原子的电子结构解释周期律;
- (b) 借助周期表和图形将物质的物理性质及化学性质的变化趋势系统化, 并检查其中可能存在的错误、反常和矛盾;
- (c) 应用周期表预言新的元素与化合物, 并提出新的研究领域。

Mendeleev 周期表的先驱者与后继人

- 1772 年 L. B. G. de Morveau 编制出第一个“化学单质”表。A. L. Lavoisier 在他 1789 年出版的 *Traité Élémentaire de Chimie* 一书中曾引用过该表。
- 1817~1829 年 J. W. Döbereiner 发现了元素及化合物中的许多个三素组。每组中间组分的化合量是其余两组分的平均值 (例如 CaO , SrO , BaO 和 NiO , CuO , ZnO)。
- 1843 年 L. Gmelin 在他的 *Handbuch der Chemie* 一书的第四版中列出了 16 个三素组的 V 字形排列。
- 1857 年 J. B. Dumas 发表了一个将 32 种元素分成 8 列的初级形式表, 以说明它们的相互关系。
- 1862 年 A. E. B. de Chancourtois 首次将元素按原子量增加的顺序排列起来, 以此划分出相似的元素, 并于 1863 年发表了一张螺旋形式的表。
- 1864 年 L. Meyer 发表了一张有 49 种元素的化合价表。
- 1864 年 W. Odling 画了一张有 17 个纵列, 包括 57 种元素的接近正确的表。

- 1865年 在前两年对部分元素进行了几种分类之后, J. A. R. Newlands 提出了他的八音律;他还正确地预言了未知元素锿的原子量。
- 1868~1869年 L. Meyer 画了一条原子体积曲线和一张周期表。但直到1895年才将其周期表公诸于世。
- 1869年 D. I. Mendeleev 明确地将周期律表叙为“元素的性质是其原子量的周期性函数”,并发表了几种形式的周期表,其中一种包含 63种元素。
- 1871年 D. I. Mendeleev 修改和完善了他的周期表,并预言了10种待发现的元素(现知它们是 Sc, Ga, Ge, Te, Re, Po, Fr, Ra, Ac 和 Pa)。他以惊人的预见性详细地描述了其中4种元素(Sc, Ga, Ge, Po)的性质。然而请注意,他还不可能预见到惰性气体的存在或镧系元素的数目。
- 1894~1898年 Rayleigh 勋爵、W. Ramsay 和 M. W. Travers 发现,并随之分离出了惰性气体(He)^①, Ne, Ar, Kr, Xe。
- 1913年 N. Bohr 根据他的原子结构理论解释了周期表的形式,并指出只能有14种镧系元素。
- 1913年 H. G. J. Moseley 观察到元素的特征 X-射线谱的规律,由此他发现了原子序数 Z ,并为元素的排列次序提供了可靠的根据。
- 1940年 E. McMillan 和 P. Abelson 合成了第一种超铀元素 ^{93}Np 。其它超铀元素是 G. T. Seaborg 及其同事们在以后的15年里合成的。
- 1944年 G. T. Seaborg 提出镧系假说,并预言该组有14种元素(直至 $Z=103$)。

2.2 原子的电子结构⁴

在 D. I. Mendeleev 和 Lothar Meyer 探讨化学周期性的开创性工作之后约25年, J. J. Thomson 于1896年发现了存在于所有物质中的电子。然而又过了20年, G. N. Lewis 和 I.

^① 译者注: He 于1868年由 J. C. Janssen 自太阳光谱中发现; W. Ramsay 于1895年自钷铀矿物蜕变的气体中得到它。

⁴ N. N. Greenwood, *Principles of Atomic Orbitals*, revised SI edition, Monograph for Teachers, No. 8, Chemical Society, London, 1980, 48pp.

Langmuir 才先后将电子与元素的化合价、化学键联系起来。后来通过波动力学及分子轨道理论继续对这种联系进行改进, 至今这方面的实验与理论之间的协同关系仍在继续。然而, 应该时刻记住: 用理论模型去“推演”已知化学现象的做法是不恰当的。正确的关系应当是, 用目前已采用的理论模型去解释事实, 又提出一些新的实验; 当新的实验结果需要时, 就应该修改(或摒弃、取代)原先的理论模型。理论决不能由某个实验来证明, 而只可能被驳倒。所谓最好的理论是与大量实验信息相符合, 并能对其进行合乎逻辑的解释, 同时又是能预测和提出新实验的丰富源泉。

我们目前关于原子电子结构的观点是以各种实验结果和许多基础教材中已充分讨论过的一些理论模型作为基础的。概括说来, 原子中心有一个质量较大、带正电的核, 核的周围是稀薄的负电子壳层。核是由质量近似相等、被介子场力紧密结合在一起的中子(n)和质子(p , 即 H^+)所组成。质子数(Z)称为原子序数, 它与中子数(N)一起就成为该核素的质量数($A = N + Z$)。同一元素的各种原子都含有相等的质子数(Z), 这个数目就决定了该元素在周期表中的位置(H. G. J. Moseley, 1913 年)。一种元素的各种同位素都具有相同的 Z 值, 但它们原子核内的中子数不相同。电子(e^-)和质子的电荷大小相等, 符号相反, 它们的质量比为 $1/1836$ 。

电子在原子中的排列用决定其空间分布、能量大小及其它性质的四种量子数描述(见下册附录1)。主量子数 n 确定电子的总能级或它所在的“层”。有时将 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ 的电子称为 $K, L, M, N \dots$ 电子。副量子数 l 决定电子电荷分布的形状及其轨道角动量。对于给定的电子来说, l 可能取值的数目决定于其主量子数 n , 它可以有从 0 至 $n-1$ 的 n 个值, $l=0, 1, 2, 3, \dots$ 的电子记作 $s, p, d, f, \dots$ 电子。尽管决定电子能量的主要是 n , 但在一定程度上还取决于 l (对于含有一个以上电子的原子或离子而

言)。还发现,原子中电子能级按 $n+l$ 数值增加的次序而增加,如果两个电子具有相等的 $n+l$ 值,那么 n 较小的电子与核结合得更紧密些。

第三种量子数 m 称为磁量子数,因为只有在一个外加磁场中,它才能确定原子中某一轨道取向的方向。概略说来,磁量子数可以取 $2l+1$ 个数值(即 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$)。因此,一个 s 电子(它是球形对称的,且具有零轨道角动量)只能有 1 种取向,而一个 p 电子可能有 3 种取向(在直角坐标系中通常选取 x, y 和 z 方向)。同理, d 轨道有 5 种、 f 轨道有 7 种可能的取向。

由于历史上的原因,将第四种量子数 m_s 称为自旋角动量量子数。在相对论(四维)量子力学中,这种量子数是与波函数的对称性有关的,它可以取标记为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 的两个数中的一个,或简记成 α 和 β 。原子中所有的电子均可以用这四种量子数来描述。而且,正如最先由 W. Pauli 在其不相容原理(1926 年)中所记述的那样,一个原子中的每个电子必须具有独特的一套四种量子数。

现在可以看出,上述电子结构的描述与周期表的形式之间有一种直接的简单对应关系。氢,有一个质子和一个电子,是第一号元素。在基态(即最低能量状态)它的电子构型为 $1s^1$,具有零轨道角动量。氦, $Z=2$, 电子构型为 $1s^2$, 这就完成了第一周期,因为不存在 $n=1, l=m=0, m_s=\pm\frac{1}{2}$ 以外的其它特有的组合。第二周期是从锂($Z=3$)开始的,其结合得最不紧密的那个电子的构型为 $2s^1$ 。对周期表中的其它每个周期来说,都有同样的情况:周期数就是该周期中第一种元素结合得最不紧密的那个电子的主量子数。还可以看到,周期表中不同的元素区与其中原子的电子构型之间有一种直接关系: s 区有 2 列元素, p 区有 6 列元素, d 区有 10 列, f 区有 14 列元素,即每个区有 $2(2l+1)$ 列元素,系数 2 是因

为自旋不同而出现的。

元素的化学(和物理)性质取决于其电子构型,特别是取决于它结合得最不紧密的电子构型。据此,可以用原子的电子结构完美地解释化学周期性与周期表的形式。

2.3 元素性质的周期性递变^{5,6}

自18世纪末以来,元素化学性质的一般相似性和变化趋势日益受到重视,而对其物理性质周期性变化的观测,直到1868年前后才开始得到关注。尽管如此,颠倒一下这个次序,先了解一下原子性质和物理性质的变化趋势较为方便。

2.3.1 原子性质及物理性质的递变

图2.1展示的是Lothar Meyer原子体积曲线的现代形式:碱金属在曲线的峰顶,而每一周期中部附近的元素(B, C; Al, Si; Mn, Ru和Os)却出现在谷底。这一点可由现成的电子理论给予解释:因为每个碱金属原子只有一个电子提供给八个最邻近的原子成键,而每一周期中部附近的元素可供成键的电子数却最多。其它各族元素落到每一周期曲线的相应部位,有几个族随原子序数增加呈现出体积增大的持续变化趋势。周密的观察表明,还需要对曲线的一切特征作更详尽的解释,其中包括各种类型键合固体的资料在内。还要注意,氮的位置是反常的(为什么);在镧系元素中,铈和镱处也有局部的例外(见第30章)。不出所料,元素的原子半径或离子半径也有类似的曲线;将上述图形颠倒一下,就得到

⁵ R. Rich, *Periodic Correlations*, W. A. Benjamin, New York, 1965, 159pp. 这是一份说明元素及化合物性质变化趋势的很好的图表资料。

⁶ R. T. Sanderson, *Inorganic Chemistry*, Reinhold Publishing Corp., New York 1967, 430pp. 本书是一本强调元素性质周期性的教材,其中有70多套标在周期表上的数据资料。

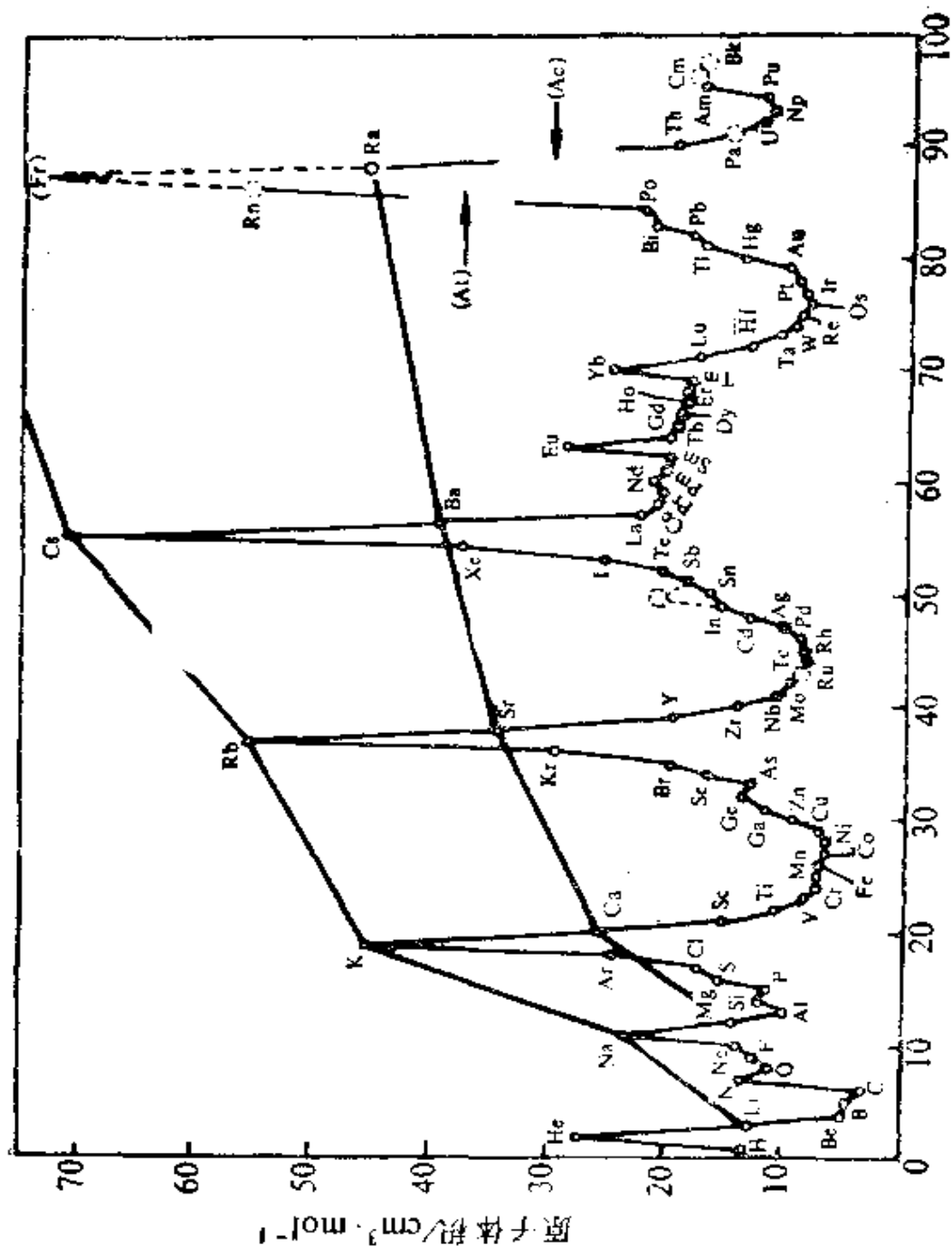
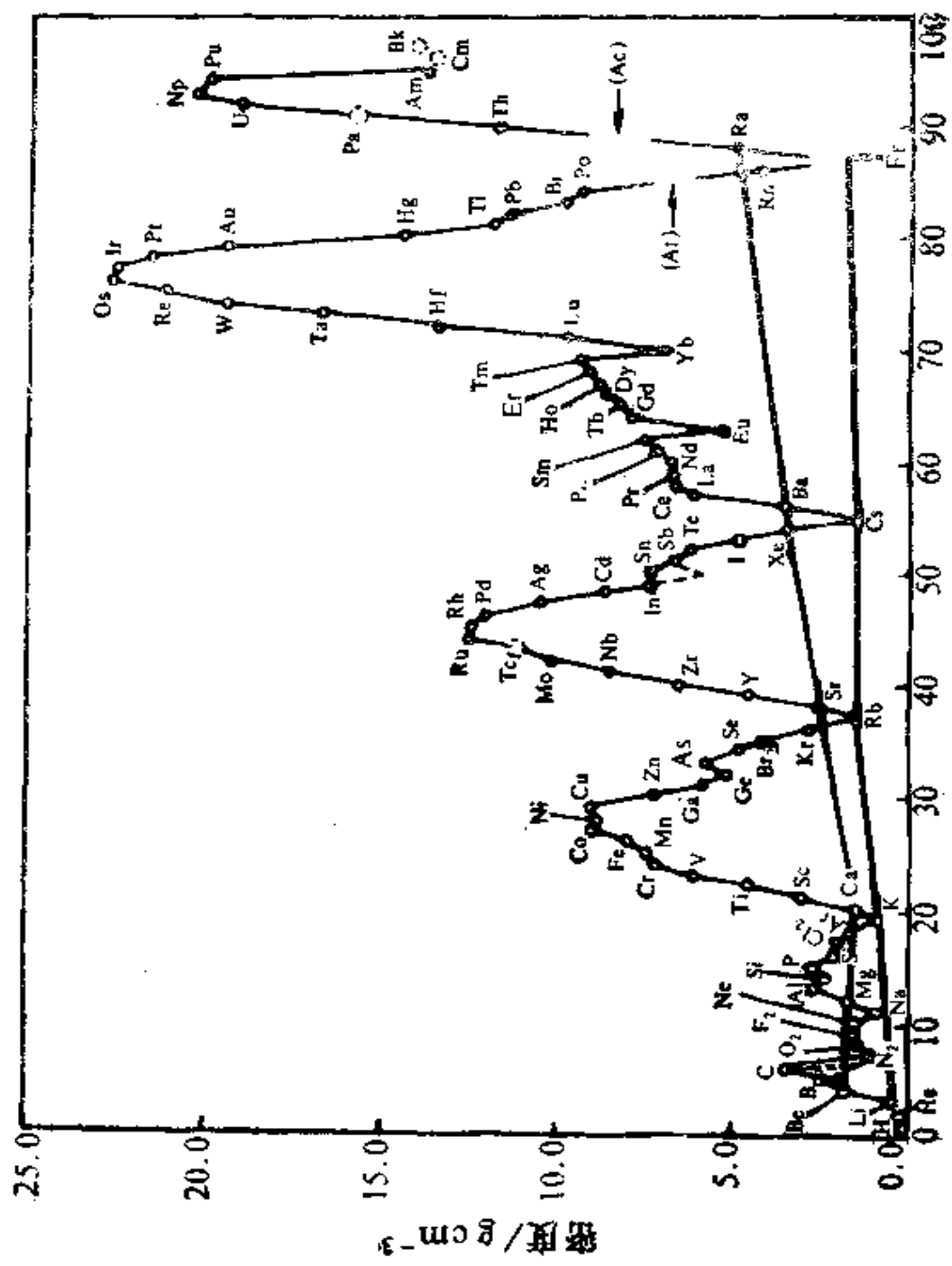
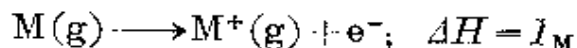


图 2.1 固态时元素的原子体积(摩尔体积)



元素在固态时的密度曲线(图 2.2)。

至关重要的是元素的第一电离能曲线。元素第一电离能是从气相的电中性原子中移走一个结合得最不紧密的电子所需要的能量 I_M :



如图 2.3 所示, 元素第一电离能曲线最令人信服地说明了前节所描述的各种电子层和亚层。从一个氢原子中移走一个电子需要的能量为 13.606 eV (即每摩尔 H 原子 1311 kJ)。对 He($1s^2$) 来说, 它的第一电离能增加到 2370 kJ·mol⁻¹, 这是由于氦核的正电荷是质子的 2 倍, 而且增加的正电荷并没有完全被第二个电子所屏蔽。在氦和锂($1s^2 2s^1$)之间, 电离能出现较大的降低, 原因在于主量子数 n 由 1 增至 2。此后铍($1s^2 2s^2$)的电离能稍有升高, 但没有升到会将铍看成是惰性气体的程度。对图 2.3 上其它数据的解释如下: 硼($1s^2 2s^2 2p^1$)处稍有降低是由于副量子数 l 从 0 增至 1; 氮和氧之间也类似地降低, 原因在于第四个 p 电子加到已经占据着 $2p_x$, $2p_y$ 和 $2p_z$ 的三个电子上时, 电子间的库仑斥力增加了; 随后电离能继续随 Z 增加而增加, 直至第二电子层在氖($2s^2 2p^6$)处被充满为止。这一过程恰好重复出现在从钠($3s^1$)到氩($3s^2 3p^6$), 尽管到氩处第三电子层未被充满(尚有 $3d$), 但氩却再次出现在曲线的峰顶上。这是由于下一种元素钾($Z=19$)增加的电子不是填在 $3d(n+l=5)$, 而是填在 $4s(n+l=4)$ 上。钙($Z=20$)之后, 先填充 $3d$, 然后填 $4p$ (虽然 $n+l=5$, 但是 n 比 $3d$ 的大)。这种填充顺序及后面的 s , p , d 和 f 能级填充顺序的实质, 将在后几章中详细说明。目前只要注意到下列事实就够了: 比较轻的惰性气体的化学惰性与其高电离能有关, 而碱金属的剧烈反应能力(及其突出的焰色试验)可以从其低得多的电离能得到简便的解释。

L. Pauling 提出, “电负性是分子中的一个原子将电子吸引到

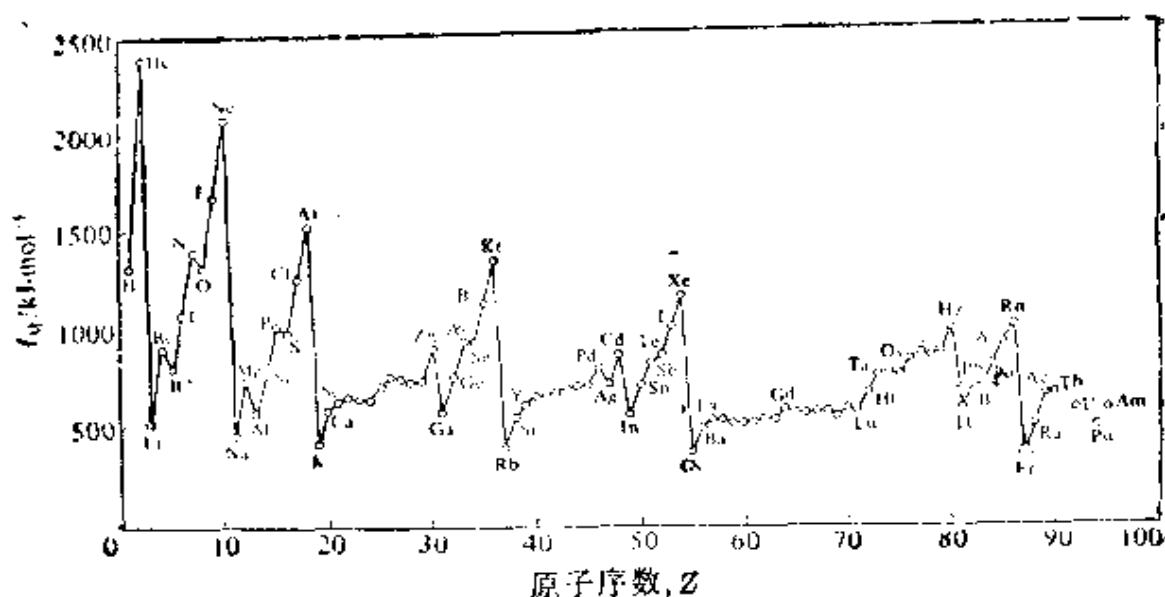


图 2.3 元素的第一电离能

自己一边来的能力”⁷。尽管这个概念本身颇为定性，但电负性本身也充分显示出周期性的变化。可以预料，在某种程度上元素电负性不仅取决于与它键合的其它原子，而且还取决于其配位数和氧化态。然而幸运的是，这些影响并没掩盖电负性的主要变化趋势。L. Pauling, R. S. Mulliken, A. L. Allred, E. Rochow 及 R. T. Sanderson 提出过各种电负性标，而且都给出了大致平行的值。图 2.4 汇集了 Pauling 电负性值，以说明已观察到的这种变化趋势：在一个确定的周期（如从 Li 到 F，或从 K 到 Br）里，电负性随着原子序数增加而增加，在一个确定的族（如从 F 到 At，或从 O 到 Po）里，电负性则随原子序数增加而减少。

许多其它性质也呈周期性变化。例如，单质的熔点、沸点、熔化热、汽化热、原子化能等等，这些都可以用图形或在周期表上用大小不同的圆圈表示出来⁸。与此类似，也可以作图表示元素简单二元化合物的性质，如氢化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘

⁷ L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3570 (1932); *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., pp.88~107, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.

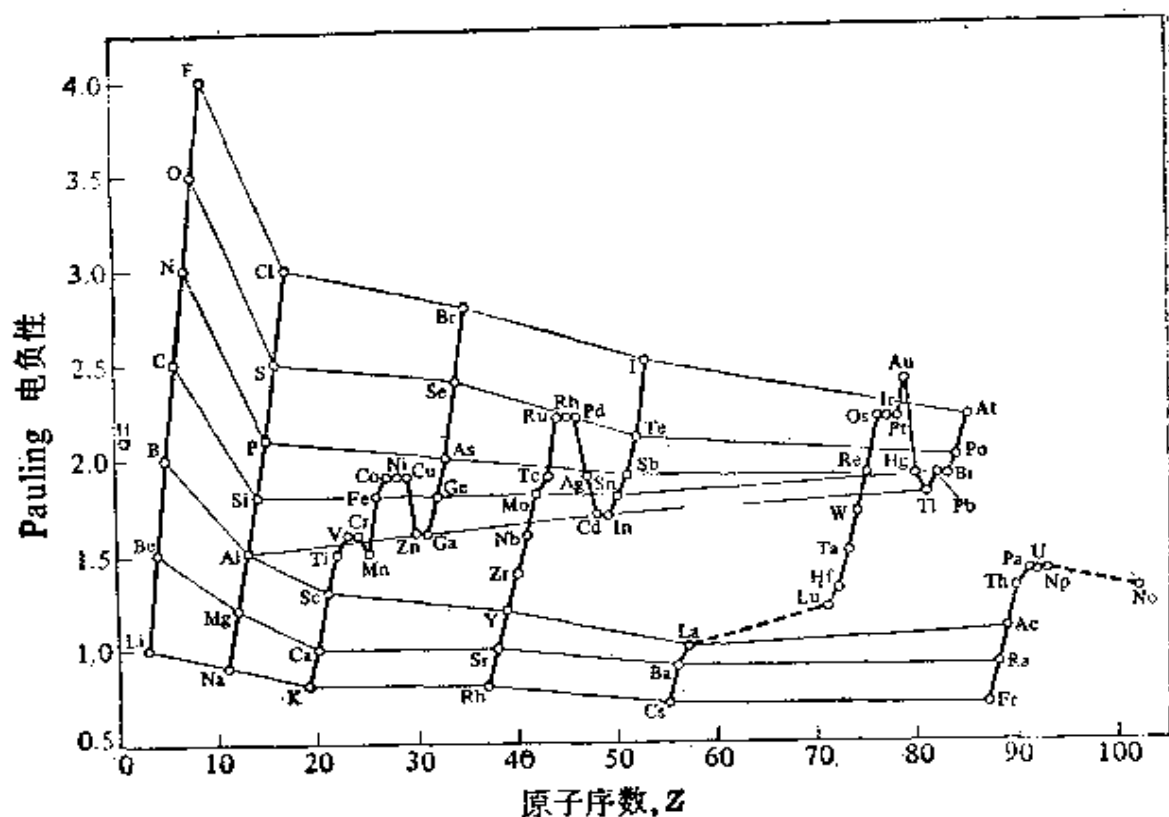


图 2.4 元素的电负性值

化物、氧化物、硫化物等的生成热、熔点和沸点。这样,性质的变化趋势就一目了然,且便于选择在某种性质上具有特殊价值的化合物。这种变化趋势还允许用内插法对某化合物在性质上的未定值作出估计。当然,这样做可能误入歧途,故只能作为一种初步的粗略推导。外推法也常采用,而且很有效。但是,当涉及到新的、未知的因素时,这样做也可能很冒险和不可靠。实验中很难测得的氟分子的解离能或许可作为一个典型的例子:多年来一直采用碘、溴和氯(151, 193 和 $243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)的外推值,约 $265 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,然而最近的实验值接近 $154 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (见第 17 章)。因此,从周期性图线中查出这类反常数据可用于鉴别不准确的实验观测或不完善的理论(或鉴别两者)。

2.3.2 元素化学性质的递变

虽然定量地描述化学性质的变化趋势比较困难,但是将元素按照每一族或每一周期进行比较时,它们的化学性质变化趋势就变得明显了。这种变化趋势将在后几章中详细地讨论,这里只简要地列举一些经常见到的各类性质变化。

元素最独特的化学性质是它的化合价,其量度有多种,各有自己的实用范围和适应性。可以简单地定义:在二元氢化物中与某元素一个原子结合的氢原子数,或在氧化物中与某元素一个原子结合的氧原子数的2倍为该元素的化合价。从一开始就注意到,一种元素在周期表中的位置与其简单化合物的原子数比之间有密切的联系。主族元素氢化物的化学式为 MH_n ,此处 n 与族数 N 的关系是 $n=N$ ($N \leq \text{IV}$)和 $n=\text{VIII}-N$ ($N > \text{IV}$)。相比之下,氧使每种元素在其最高价正常氧化物中的化合价成一增加序列,这直接与族数有关,即 M_2O , MO , M_2O_3 , $\dots$, M_2O_7 。借助元素 M 的电子构型及简单的化学键理论很容易解释这些周期性规律。对于含有两种以上元素的更复杂的化学式来说,定义元素的“氧化态”较为方便。所谓元素的氧化态是当所有其它原子作为正常离子消掉后留在该元素上的形式电荷。例如,氮在氯化铵中的氧化态是 -3 [$\text{NH}_4\text{Cl} - (4\text{H}^+ + \text{Cl}^-) = \text{N}^{3-}$], 锰在高锰酸钾(高锰酸根为 $1-$)中的氧化态是 $+7$ [$\text{KMnO}_4 - (\text{K}^+ + 4\text{O}^{2-}) = \text{Mn}^{7+}$]。对于象 Fe_3O_4 这样的化合物,铁具有一种平均氧化态为 $+2.67$ [即 $(4 \times 2)/3$], 可以将它想象成是 1Fe^{2+} 和 2Fe^{3+} 的组合。必须强调,这些电荷都是形式电荷,并非实际电荷。而且,当考虑的是以共价为主的化合物(如有机化合物)或高度链接的无机化合物(如 S_7NH)时,氧化态的概念并非特别有用。

Mendeleev 在其周期系的一种早期形式中,曾对元素氧化态

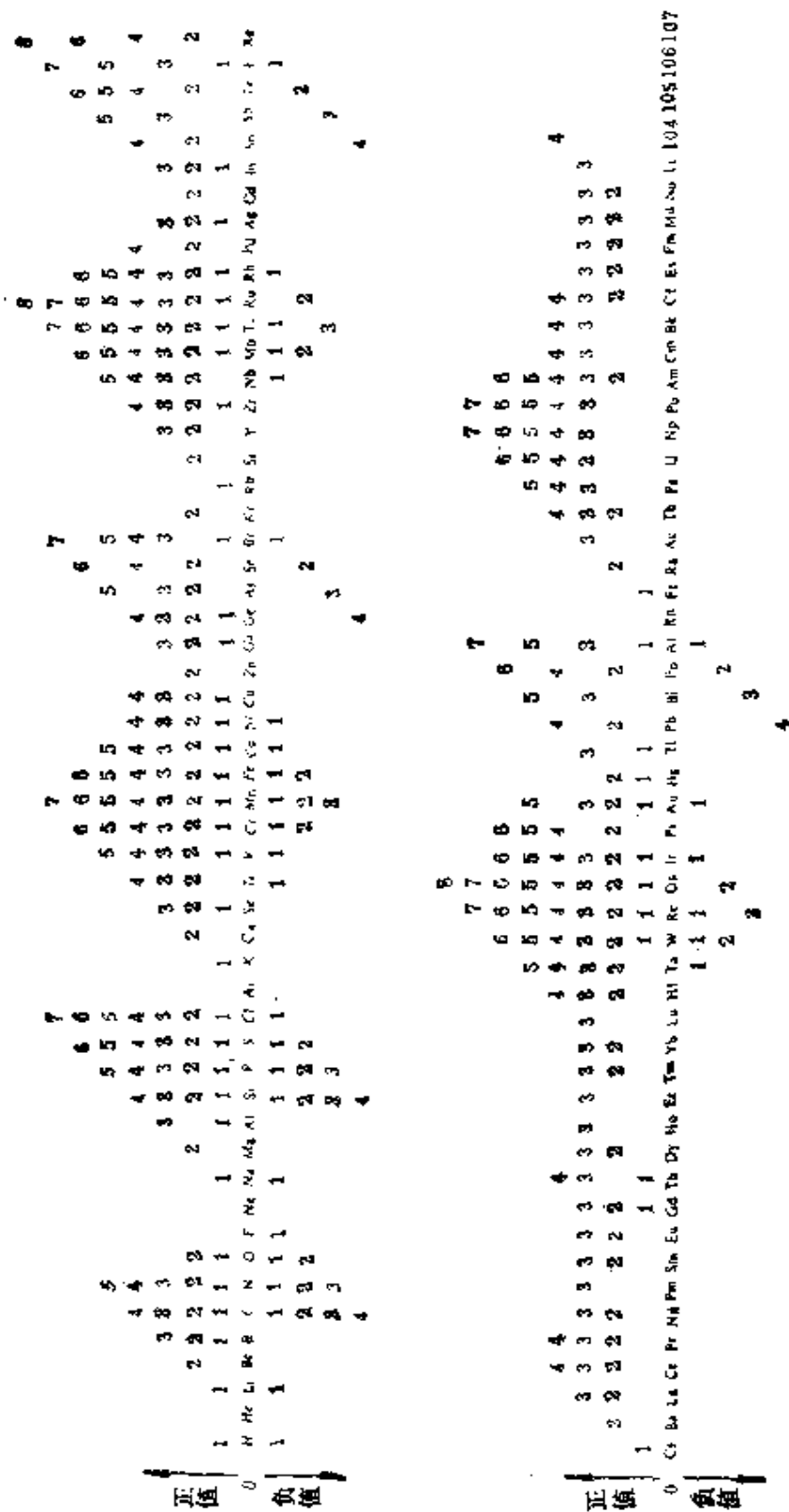


图 2.5 按照 Mendeleev 1889 年最初设计的格式所表示的元素形式氧化态
 [较常见的氧化态(包括零)用白体字表示, 不包括象 B_2H_6 , C_3H_6 , 且 N_2 和 S_8^{2-} 等化合物中的非整数值。]

或化合价的周期性做过有力的说明。图 2.5 则以展开的形式表明这种情况, 其中还包括较近代的资料。这种图表的可预见性及可添加性的能力是很明显的, 一个多世纪以来, 它一直是进行化学实验的富有成果的源泉。

元素化学性质的其它周期性变化趋势将在后面几章中详细讨论, 其内容有:

- (i) 第一短周期元素(从锂至氟)的“反常”性质——见第 4, 5, 6, 8, 11, 14 和 17 章;
- (ii) 与 d 区收缩有关的过渡后元素系(从镓至溴的“反常现象”——见第 7, 10, 13, 16 和 17 章;
- (iii) 镧系收缩效应——见第 21, 30 章;
- (iv) 锂与镁、铍与铝、硼与硅之间的对角线关系;
- (v) 所谓惰性电子对效应(见第 7, 10 和 13 章), 以及主族元素的氧化态以 2 为间隔的变化规律(如 IF , IF_3 , IF_5 , IF_7);
- (vi) 过渡元素氧化态以 1 为间隔的变化规律;
- (vii) 元素的碱性及电正性的变化趋势——两者在族内的纵向变化趋势及沿周期的横向变化趋势;
- (viii) 键型随元素在周期表中位置的变化趋势, 以及对指定元素来说, 键型随氧化态的变化趋势;
- (ix) 化合物稳定性的变化趋势, 以及由化合物提取单质所采用方法的规律性;
- (x) 配位化合物稳定性及各种配体给电子能力的变化趋势。

2.4 新元素及新化合物的预言

1864 年, Newlands 计算出了硅和锡之间的一种元素的原子量为 73, 这个数值十分接近元素锗(1886 年为 O.A. Winkler 发现)现在的值 72.59。当时他首先正确地预言了一种“失落元素”的存

在。但是,他用于检查潜在三素组的方法并不可靠,如他曾预言过铈和镱、铈和镱之间的元素(但不存在)。正如 § 6.1 的专题资料中指明的那样,Mendeleev 在 1869~1871 年的预言要广泛和可靠得多。其洞察力之深远,方法之可靠,不但在开展这一课题研究的 1869 年是不朽的,而且至今仍令人钦佩。Mendeleev 所预言的类硅的性质与实验确定的锗的性质之间的比较列在表 2.1 中。此外,对类铝和镓、类硼和铈也作过类似的准确预言。

表 2.1

Mendeleev 对类硅(M)的预言(1871 年)		所观测到的锗(Ge)的性质(1977 年) (1886 年发现)	
原子量	72	原子量	72.59
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5.5	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5.35
摩尔体积/ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	13.1	摩尔体积/ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	13.57
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	高	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	947
比热/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0.305	比热/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0.309
化合价	4	化合价	4
颜色	深灰	颜色	微灰白
M 将从 MO_2 或 K_2MF_6 与 Na 反应中得到		Ge 是从 K_2GeF_6 与 Na 反应得到的	
M 将稍被 HCl 这类酸浸蚀,但能抗 NaOH 这类碱		Ge 不溶于 HCl 或稀 NaOH,但与热的浓 HNO_3 反应	
M 在受热时形成 MO_2 , MO_2 的熔点高,密度为 $4.7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$		Ge 与氧反应得到 GeO_2 , GeO_2 的熔点为 1086°C ,密度为 $4.228\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
M 将形成水合 MO_2 , 水合 MO_2 溶于酸,也易再沉淀出来		" $\text{Ge}(\text{OH})_4$ "溶于浓酸,且稀释或加碱又沉淀出来	
MS_2 将不溶于水,但可溶于硫化铵		GeS_2 不溶于水和稀酸,但易溶于硫化铵	
MCl_4 将是~种挥发性液体,沸点稍低于 100°C ,密度为 $1.9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$		GeCl_4 是易挥发液体,沸点为 84°C ,密度为 $1.8443\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
M 将形成沸点为 160°C 的 MEt_4		GeEt_4 的沸点为 185°C	

当时,在氢与铀之间尚未发现的 26 种元素中有 11 种是镧系元素,由于它们的化学性质极其相似,且填充 $4f$ 轨道带来了许多新的特征,所以Mendeleev 的周期系无法表达它们。到 1871 年,

只有铯、铷和铊肯定存在,其它元素都在1879~1907年期间才被分离和鉴定出来(镭除外,1945年)。在这一时期(1894~1898年)还分离了未曾被预言的惰性气体。

分离和鉴定四种微量的放射性元素是在上世纪末本世纪初进行的,每一种情况都证明,用周期性分类对这四种元素的化学性质预言,其见解都是极有价值的。Marie Curie于1898年发现钋,同年后期她又与Pierre Curie合作,分离出了镭。接着,1899年发现镭(A. Debierne),1900年发现最重的惰性气体氡(F. E. Dorn)。在后几章中将要谈到这些细节,同时还会详细叙述本世纪所发现的镭(O. Hahn和Lise Meitner,1917年)、钍(D. Coster和G. von Hevesey,1923年)、铀(W. Noddack, Ida Tacke和O. Berg,1925年)、镓(C. Perrier和E. Segré,1937年)、钷(Marguerite Perey,1939年)及钷(J. A. Marinsky, L. E. Glendenin和O. D. Coryell,1945年)。

接下去的元素组是超铀元素,都是自1940年以来用人工核反应合成的,它们与周期表的关系,将在第31章中详尽地讨论,此处无需重复。或许今天更引人注意的是对于现在还不存在的超重元素性质的预言^{*},这些预言至今尚未被证实。到铪($Z=103$)为止的这些元素是镧系元素(5f),从104号元素开始的是6d过渡系。目前只合成了104,105和106号元素^①,由于这些元素至今还没有国际统一名称,故这里给出它们的约定系统命名:104号元素(Unq)、105号元素(Unp)和106号元素(Unh)等,见下面的专题资料。这些元素因 α 蜕变或自发裂变而越来越不稳定,其半衰期的数量级为1s。因此,尽管对这些元素的电离能、熔点、沸点、密度、原子半径和

^{*} B. Fricke, Superheavy elements, *Structure and Bonding* 21, 89(1975). 本文详尽地叙述了原子序数 $Z=104\sim 184$ 范围内的元素所预言的稳定性和化学性质。

① 译者注:目前已合成到110号元素。

金属半径等都作了预言,但是,6*d* 过渡系元素的许多化学性质看来将难以证实。预计 112 号元素 Uub 为类汞,此后 $Z = 113 \sim 120$ 号元素是 7*p* 和 8*s* 构型。根据现在的核结构理论,预料“稳定岛”在 ${}^{288}\text{Uuq}$ 附近,其半衰期为数年范围。现正以极大的努力试图制造这些元素。预计它们的氧化态将服从主族的变化趋势(如 Uub 类铊,主要氧化态为 +1)。通过已知的周期性变化外推,可以预言其它的物理性质。对更重的元素也曾设想过,但是,由于其半衰期估计很短,根据现有理论看来将不可能研究它们的化学性质。对 $Z = 121 \sim 154$ 范围内所计算的能级表明,在 14 种 6*f* 元素之前可能出现一个前所未有的包括 18 种元素的 5*g* 系列。

除了预言新元素及其可能的性质之外,在为制备新化合物提供有效的研究线索时,周期表也具有无法估量的价值。的确,这种思考方法现已在化学家的头脑中根深蒂固,以致他们很少考虑:如果不知道周期性变化趋势,他们的工作将会是何等的困难。尽管谨慎的化学家总是留意着可能出现新影响或意外因素的突然干扰,但是,正因为有能力预见改变化合物中某种元素或原子团所产生的效果,才使得化学家能够有效地设计工作。

由过去二、三十年的发展所得到的典型例子包括:

- (i) 锂和铯的金属有机化学(第 4, 7 章);
- (ii) 以硼氢化物作为配体的化学(第 6 章);
- (iii) 以卤素互化物为基础的溶剂系统及制备化学(第 17 章);
- (iv) 铀化学的发展(第 18 章);
- (v) 二茂铁——直至二茂钨和二苯铬等的合成化学(分别在第 8, 25 和 23 章);
- (vi) 固态化学的发展。

确实, Mendeleev 作了有效的归纳,其影响遍及元素化学的全部现代领域。

Z > 100 的元素的命名

[1977 年国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)审定]

制定元素名称的原则如下:

- (i) 元素名称应该简短、系统、明显地与其原子序数有关;
- (ii) 无论所预期的元素是不是金属,其名称都应以 ium 结尾;
- (iii) 元素符号应当由三个字母组成,以避免与以前各元素所用的符号重复;
- (iv) 元素符号应当直接由原子序数派生,且尽可能地便于看出它们与名称的关系。

对未知元素的这种系统命名并不否定新元素的“发现者”在其发现为科学界确证无疑之后,向 IUPAC 提出其它名称的权利。对于 101 号元素(钿)、102 号元素(镎)和 103 号元素(铹)业已采用了这样的普通名称。

元素的命名规则是:

1. 元素名称直接由其原子序数的下列数字词根派生出来:

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
nil	un	bi	tri	quad	pent	hex	sept	oct	enn

2. 按照构成原子序数的数字次序将这些词根放在一起,并以 ium 结尾拼写出元素名称。若 enn 出现在 nil 之前,其最后一个 n 要去掉,若 bi 和 tri 出现在 ium 之前,其最后一个 i 也要去掉。
3. 元素符号由构成其名称的数字词根的开头字母组成(为了避免混淆,有必要混用希腊字和拉丁字的词根)。

在下列例子中,为了帮助组合和发音,插入了连字符,但它并不是名称的一部分。

原子序数	元素名称	元素符号	原子序数	元素名称	元素符号
101	101 号元素(un-nil-unium)	Unu	108	108 号元素(un-nil-octium)	Uno
102	102 号元素(un-nil-bium)	Unb	109	109 号元素(un-nil-ennium)	Une
103	103 号元素(un-nil-trium)	Unt	110	110 号元素(un-un-nilium)	Uun
104	104 号元素(un-nil-quadium)	Unq	111	111 号元素(un-un-unium)	Uuu
105	105 号元素(un-nil-pentium)	Unp	112	112 号元素(un-un-bium)	Uub
106	106 号元素(un-nil-hexium)	Unh	120	120 号元素(un-bi-nilium)	Ubn
107	107 号元素(un-nil-septium)	Uns	121	121 号元素(un-bi-unium)	Ubu

原子序数	元素名称	元素符号	原子序数	元素名称	元素符号
130 130 号元素(un-tri-nilium)	Utn		202 202 号元素(bi-nil-bium)	Bnb	
140 140 号元素(un-quad-nilium)	Uqn		300 300 号元素(tri-nil-nilium)	Tnn	
150 150 号元素(un-pent-nilium)	Upn		400 400 号元素(quad-nil-nilium)	Qnn	
200 200 号元素(bi-nil-nilium)	Bnn		500 500 号元素(pent-nil-nilium)	Pnn	
201 201 号元素(bi-nil-unium)	Bnu		900 900 号元素(enn-nil-nilium)	Enn	

2.5 周期表的问题

1. 为什么 Mendeleev 用原子量增加的次序排列元素? 他颠倒 Co/Ni 与 Te/I 的位置是否有道理? 为什么这几对元素(包括 Ar/K)原子量的大小次序与其原子序数的一致?
2. 为什么 Mendeleev 分别将铈与碱金属、铂与碱土金属、铀与 III 族放在一起?
3. Mendeleev 虽正确地预言了几种未发现元素, 但却不能预见惰性气体和镧系元素。为什么?
4. 试由 S, Se 和 Te 的已知物理性质和化学性质, 列出钋所预期的性质, 并用第 16 章给的实际性质核对一下。
5. 试由 Sb, Te 和 I 的氟化物、氧化物的已知化学式和性质, 预言氙的氟化物和含氧化合物可能的化学式及性质。尽管 L. Pauling 在 30 年前就预言了氙的这些化合物的稳定性, 为什么一直延迟到 1960 年才发现它们?
6. 请评论下述论点: 因为四种量子数意味着四维空间-时间连续区, 所以相对论量子力学以前, 不可能有一种满意的化学键理论。

第 3 章

氢

3.1 引 言

氢是宇宙中最丰富的元素,也是地球上常见的元素,为地球表面第三种最丰富的元素(列于氧和硅之后)。在地壳和海洋中,化合形式的氢以原子计约占 15.4%,若以质量计,氢则在丰度序列中占第 9 位(0.9%)。单在地壳岩石中,氢在丰度序列中居第 10 位(0.15% 质量)。16 世纪和 17 世纪期间,在起源于炼丹术的化学变成近代科学的过程中,曾做过许多含糊不清和令人困惑的实验,其中部分实验使人逐渐认识到氢是一种元素¹。几乎一直到 17 世纪末,这一元素总是与燃素概念死死地纠缠在一起。一般认为是 H. Cavendish 在 1766 年最终分离并鉴定了这种气体,而且他断定水是氢与氧的化合物。实际上他于 1784 年 1 月向皇家学会报告他的发现时说的话是:“似乎最有理由认为,去掉燃素的空气(即氧——译者注),只是被夺走了燃素(即氢——译者注)的水”,“水是由去掉燃素的空气与燃素结合而成的”。

在实验化学及理论化学的发展中,氢不断显示出来的重要性可以由下面专题资料所列的一些年代事件来进一步说明。

H. Davy 在研究了氢卤酸之后,认识到氢是酸中的基本元素,此后酸碱理论一直起着重要的作用。19 世纪 80 年代出现了 S. A. Arrhenius 和 W. Ostwald 的电离理论,1909 年 S. P. L. Sørensen

¹ J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 1, Chap. 3. Longmans. Green & Co., London, 1922

采用了氢离子浓度的 pH 标度、酸碱滴定和指示剂理论, 以及 J. N. Brønsted 将酸和共轭碱看作是质子授体和受体的颇有价值的概念(1923 年), 也是划时代的大事(见 § 3.4.1)。1924 年正氢和仲氢的发现, 紧接着在 20 世纪 30 年代又发现了重氢(氘)和氚, 从而进一步扩大了用这一元素研究现象的范围 (§ 3.2 至 § 3.3)。在更近一些时间里, 1946 年用氢核首次阐明的核磁共振谱技术使结构化学的研究实现彻底更新, 并使以前未知的现象如流变性(fluxionality)得以研究。同时, 金属氢配合物(如 LiAlH_4) 的发现对合成化学是个重大的推动, 使许多新类型的化合物能够方便地以高产率制得 (§ 7.3.1)。现在已认识到, 氢所形成的化合物比任何其它元素(包括碳在内)形成的化合物都多, 因此, 综述氢的化学实际上将包括整个周期表。但是, 在开始这样的论述 (§ 3.4 至 § 3.6) 之前, 宜先汇总一下各种形式氢的原子性质和物理性质 (§ 3.2), 列举它们的制备及工业生产所用的各种方法, 并指出它们的许多应用和用途 (§ 3.3)。

氢——一些有意义的年代

- 1671 年 R. Boyle 指出稀硫酸与铁作用产生一种可燃性气体; 17 世纪的其他几位科学家有过类似观察。
- 1766 年 H. Cavendish 用几种酸与铁、锌、锡反应, 确定了氢的真实性质; 指出氢比空气要轻得多。
- 1781 年 H. Cavendish 定量地表明, 当氢与氧爆炸时便生成水, 因此水不是以前曾设想的是一种元素。
- 1783 年 A. L. Lavoisier 提出了氢的名称“hydrogen”(其希腊文 $\nu\delta\rho\gamma\gamma\epsilon\iota\nu\omicron\upsilon\alpha\iota$ 的意思为生成水的物质)。
- 1800 年 W. Nicholson 和 A. Carlisle 用电解法将水分解为氢和氧, 然后用爆炸方法使它们重新结合成水。
- 1810~1815 年 H. Davy 认为氢是酸中的基本元素(相反, Lavoisier 原来认为氧是酸的基本元素——因此氧的希腊文 $\omicron\varsigma\gamma\gamma\epsilon\iota\nu\omicron\upsilon\alpha\iota$ 的意思

为酸的生成物)。

- 1866 年 在 H. St. C. Deville 和 L. Troost 于 1863 年观察到氢能透过红热的铂和铁扩散, 随后 T. Graham 发现氢在钼中的溶解度很大。
- 1878 年 利用光谱法检测出太阳色球层中的氢(J. N. Lockyer)。
- 1895 年 在 1877~1885 年一些人观察到氢的雾和液滴之后, J. Dewar 首次液化了足够量的氢而显出了它的弯液面。
- 1909 年 S. P. L. Sørensen 引进氢离子浓度的 pH 标度。
- 1920 年 W. M. Latimer 和 W. H. Rodebush(以及 M. L. Huggins, 1921 年)引进氢键概念。
- 1923 年 J. N. Brønsted 定义酸是力图失去质子的物种:
$$A \rightleftharpoons B + H^+$$
- 1924 年 R. Mecke 利用光谱方法发现了正氢和仲氢, 1927 年 W. Heisenberg 用量子力学方法对此作了解释。
- 1929~1930 年 几位作者在质子传递反应中引进了量子力学隧道概念(没有实验证据)。
- 1931 年 W. Hieber 和 F. Leutert 制备了第一种过渡金属的氢配合物。
- 1932 年 利用光谱方法发现了氘, 并通过氢气扩散及水的电解富集了氘(H. C. Urey, F. G. Brickwedde 和 G. M. Murphy)。
- 1934 年 M. L. E. Oliphant, P. Harteck 及 E. Rutherford 用 D_3PO_4 和 $(ND_4)_2SO_4$ 进行了氘的轰击实验而首先制得了氘:
$$^2D + ^2D = ^3T + ^1H$$
- 1939 年 1938 年 T. W. Bonner 对氘的放射性预言之后, L. W. Alvarez 和 R. Cornog 发现了氘具有放射性。
- 1946 年 E. M. Purcell, H. C. Torrey 和 R. V. Pound; 以及 F. Block, W. W. Hanson 和 M. E. Packard 等首先在大量的物质中发现了质子的核磁共振现象。
- 1947 年 A. E. Finholt, A. C. Bond 和 H. I. Schlesinger 首次制备了 $LiAlH_4$, 并随后指出它是万能的还原剂。
- 1950 年 V. Faltings 和 P. Harteck 首次在空气里的氢中发现氘, 后来 W. F. Libby 及其他人于 1951 年指出雨水水中也有氘。

3.2 氢的原子性质及物理性质²

尽管氢的电子构型($1s^1$)十分简单,但似乎矛盾的是它能以 40 种以上的不同形式存在,它们中多数的性质已经有很充分的描述。其形式的多样性是由下列原因造成的:第一,在气相中氢有原子、分子及离子化的物种(H , H_2 , H^+ , H^- , H_2^+ 和 H_3^+);第二,氢有三种同位素(^1H , ^2H 即 D , ^3H 即 T),以及相应的 D , D_2 , HD , DT 等;最后,由于氢有同核双原子物种的核自旋异构体,即正双氢和仲双氢、正双氘和仲双氘、正双氚和仲双氚^①。

3.2.1 氢的同位素

天然存在的氢主要是由原子核只是一个质子的原子组成的。此外,地球上的氢尚含有约 0.0156% 的氘原子,氘的原子核还含有一个中子,这就是氢的原子量可变的原因 (§ 1.5.1)。氚由于增加了第二个中子而不稳定,是放射性的,放射出低能量的 β^- 粒子,其半衰期为 12.35 y。这三种原子的某些特性如表 3.1 所示。它们在稳定性同位素的研究、放射性示踪的研究及核磁共振光谱学等方面的意义是显而易见的。

分子形式的双氢是一种稳定的、无色、无味、无嗅的气体,具有十分低的熔点和沸点,其数据见表 3.2。由此清楚地看到,氘和氚的对应值显然比较高。例如, T_2 的熔点高于 H_2 的沸点。其它形式如 HD 和 DT 的性质常常居于其组分的性质之间。故 HD 的熔点为 16.60 K, 沸点为 22.13 K, ΔH_{sub} 为 $0.159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta \Pi_{\text{RHE}}$

² K. M. Mackay, The element hydrogen, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Chap. 1. K. M. Mackay and M. F. A. Dovi, Deuterium and tritium, *ibid.*, Vol. 1, Chap. 3., Pergamon Press, Oxford, 1973.

① 双氢(或双氘、双氚等)这个术语用以明确表示所论及的是分子 H_2 (或 N_2 , O_2 等),而不是指它的单质或该元素的原子。

表 3.1 氢、氘和氚的原子性质

性 质	H	D	T
相对原子质量	1.007825	2.014102	3.016049
核自旋量子数	1/2	1	1/2
核磁矩/核磁子 ^(a)	2.79270	0.85738	2.9788
核磁共振频率/MTTz ^(b)	100.56	15.360	104.68
核磁共振相对灵敏度(恒定场)	1.000	0.00664	1.21
核的四极矩/ 10^{-28} m^2	0	2.766×10^{-8}	0
放射性稳定性	稳定	稳定	β^- , $t_{1/2} = 12.35 \text{ y}^{(c)}$

(a) 核磁子 $\mu_N = e\hbar/2m_p = 5.0508 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$;

(b) 在磁通密度为 2.35 特斯拉(T)时;

(c) $E_{\text{最大}} = 18.6 \text{ keV}$; $E_{\text{平均}} = 5.7 \text{ keV}$ 。

为 $1.075 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, T_c 为 35.91 K , p_c 为 $1.483 \times 10^3 \text{ kPa}$, 以及 $\Delta H_{\text{蒸发}}$ 为 $439.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。临界温度 T_c 是这样一种温度, 在此温度以上单靠施加压力不能使气体液化, 临界压力 p_c 则是在临界温度时使气体液化所需要的最低压力。

表 3.2 氢、氘和氚的物理性质

性 质 ^(a)	H ₂	D ₂	T ₂
熔点/K	13.957	18.73	20.62
沸点/K	20.39	23.67	25.04
熔化热/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.117	0.197	0.250
汽化热/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.904	1.226	1.393
临界温度/K	33.19	38.35	40.6(计算值)
临界压力/101.325 kPa	12.98	16.43	18.1(计算值)
解离热/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (298.2 K)	435.88	443.35	446.9
零点能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	25.9	18.5	15.1
核间距/pm	74.14	74.14	(74.14)

(a) H₂ 的数据是为正常同位素组成(即含 0.0156% 原子的氘, 且主要是 H₂D)时的值。所有数据均是室温下处于平衡的正异构体及仲异构体混合物的值。

表 3.2 还说明氢分子的解离热极其高, H—H 的键能几乎比所有其它单键的键能都大。这使得氢在室温下相对来说不活泼。

只在 2000 K 以上氢才明显地热分解成氢原子, 在 2000 K 时原子氢的百分比为 0.081%, 3000 K 时上升到 7.85%, 到 5000 K 时则为 95.5%。不过, 在低压辉光放电时很容易获得原子氢, 对其反应的研究形成了化学气体动力学的一个重要分支。氢原子重新结合时的高热已用在原子氢喷枪上——双氢在焰弧中解离, 然后氢原子在金属表面重新结合, 产生的温度在 4000 K 左右, 可用于焊接很难熔的金属(如钽和钨)。

3.2.2 正氢和仲氢

所有具有非零自旋原子核的同核双原子分子都会有核自旋异构体。这一现象首次在双氢中发现, 而且特别明显, D_2 , T_2 , $^{14}N_2$, $^{15}N_2$, $^{17}O_2$ 等也有核自旋异构现象。当双氢中两个核自旋平行(正氢)时, 总的核自旋量子数是 1 (即 $\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$), 这种状态为三重简并态 ($2S+1$)。然而, 当两个质子自旋反平行时, 总的核自旋量子数为零, 这种状态就是非简并态。两种状态之间的转变因包括一个禁阻的三重-单重跃迁而通常较缓慢, 在与固体或与顺磁性物质相互作用时, 它们或者能够减弱、破坏 H—H 键, 或者能产生磁性挠动而使这种转变得以催化。其典型的催化剂是 Pd, Pt, 活性 Fe_2O_3 及 NO。仲氢(核自旋反平行)具有较低的能量, 且低温对这种状态有利。0K 时 100% 为仲氢, 0K 以上正氢的平衡浓度逐渐增加, 一直到室温以上, 质量的统计比为 3(正氢):1(仲氢), 即 25% 为仲氢。仲氢的有代表性的平衡浓度在 20 K 时为 99.8%, 在 60 K 时为 65.4%, 在 100 K 时为 38.5%, 在 210 K 时为 25.7%, 在 273 K 时为 25.1% (图 3.1)。由此可见, 尽管可以得到基本上是纯的仲氢, 但决不可能获得含正氢多于 75% 的样品。在实验上, 由 H_2 分子的电子带状光谱的精细结构中逐项转动谱线强度的交

替变化,可以观察到正氢和仲氢两者的存在。这也解释了氢气热容量与温度的不寻常关系。

类似的原理也适用于正氦和仲氦,只是因为氦的核自旋量子数是 1 而不象氢那样是 $1/2$, 故该体系要用 Bose-Einstein 统计而不用较熟悉的 Fermi-Dirac 统计来描述。因此,低温的稳定形式是正氦,高温下统计的质量比是 6(正氦):3(仲氦),结果使仲氦在约 190 K 以上的平衡浓度较高,为 33.3%,如图 3.1 所示。氟(核自旋量子数为 $1/2$)类似于 H_2 而不象 D_2 。

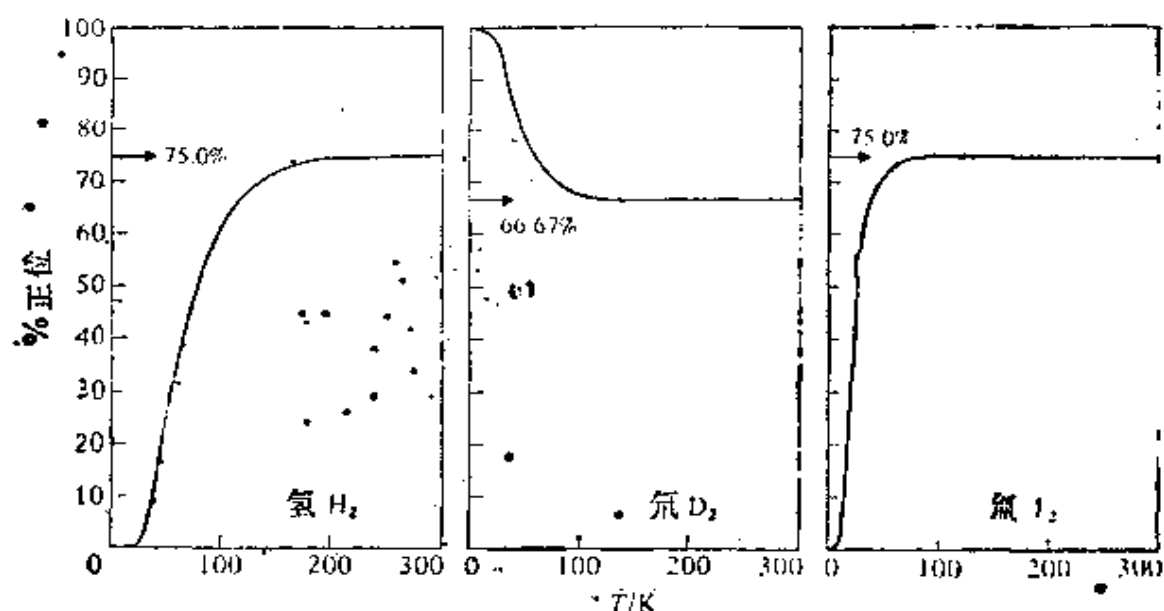


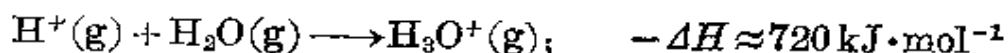
图 3.1 H_2 , D_2 和 F_2 的正、仲两种异构体的平衡组成与温度的关系

氢的多数物理性质几乎不受核自旋异构现象的影响,但是仲氢的导热率却比正氢的大 50% 还多,这就成为分析它们混合物组成的简便方法。仲氢(只含 0.21% 正氢)的熔点比“普通氢”(含 75% 正氢)的低 0.15 K, 根据外推法可以算得不可能获得的纯正氢的熔点比仲氢高 0.24 K。对于沸点来说存在类似的差别: 普通氢的沸点为 20.39 K, 正氢的为 20.45 K。对氦来说关系相反: 正氦的熔点比“普通”氦(含 66.7% 正氦)约低 0.03 K, 而沸点约低 0.04 K。对其它元素来说,这种差别更小。

3.2.3 氢的离子化形式

本节将扼要地讨论质子 H^+ , 氢阴离子 H^- , 氢分子离子 H_2^+ 及氢的三原子二电子物种 H_3^+ 。

氢原子具有较高的电离能 ($1311 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 这一点类似于卤素而与碱金属不同。移走 $1s$ 电子就剩下一个裸露的质子, 半径仅约 $1.5 \times 10^{-3} \text{ pm}$ 的质子在凝聚相中是一种不稳定的化学实体。然而, 当质子与其它物种结合之后, 在溶液或固体中它却为大家熟知, 如 H_3O^+ , NH_4^+ 等。水的质子亲合能及 H^+ 在水中的溶解焓已由几位作者确定了, 目前经常采用值为³:



由此得出氢离子在水中的溶解热约为 $370 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 处在 Na^+ ($405 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和 K^+ ($325 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的计算值之间。涉及质子传递的反应将在 § 3.4.1 中更详细地研究。

同碱金属 (ns^1) 和卤素 (ns^2np^5) 一样, 氢原子对电子也有亲合能力, 并在下列过程中释放出热:



此值大于 Li 的对应值 ($57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 但明显地小于 F 的电子亲合能 ($333 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。氢阴离子具有与氦相同的电子构型, 但其稳定性却小得多, 原因在于质子上的单个正电荷难以控制两个电子。因此氢阴离子容易变形, 这就形成了它在结构化学上的特征性质(见 § 3.6)。

由于物种 H_2^+ 和 H_3^+ 所涉及到的化学问题极少, 无需赘述。不过它们作为化学键理论的模型体系是十分重要的。氢分子离子

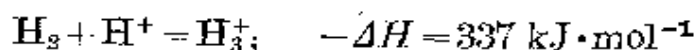
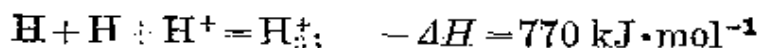
³ R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, 2nd ed., Chapman & Hall, London, 1973, 223pp.

H₃⁺ 含有两个质子和一个电子,即使在低压气体放电系统中,它也极不稳定。其解离能及核间距不太准确,但目前的值为(括号内为 H₂ 的对应值):

$$\Delta H_{\text{解离}} = 255(436) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$r(\text{H}-\text{H}) = 106(74.2) \text{ pm}$$

三原子氢分子离子 H₃⁺ 首次为 J. J. Thompson 在气体放电中发现,后来又用质谱法作了充分的说明。其化学式的相对质量(3.027)明显地与氦(3.016)不同。“观察到的”三角形三中心二电子结构要比假设的直线形结构稳定得多,这些物种的相对稳定性可由下列气相焓表示:



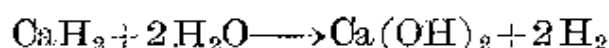
3.3 氢的制备、生产及应用^{4,5}

3.3.1 氢

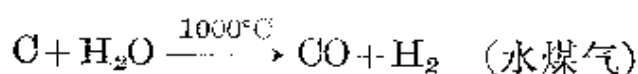
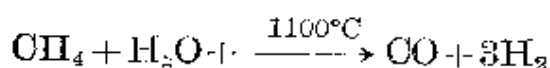
氢可以由水或稀酸与电正性金属(如碱金属、碱土金属、钪族、钛族及镧系金属)反应来制备。反应可能极为迅速猛烈。较方便的实验室制法是用钠汞齐或钙与水反应,或者令锌与盐酸反应。也可用铝或硅铁与氢氧化钠水溶液反应。对小规模的制氢来说,金属氢化物的水解比较方便,这样产生的氢是金属氢化物所含氢的 2 倍,例如,

⁴ W. J. Grant and S. L. Redfearn, Industrial gases, in R. Thompson (ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, pp. 273~301, Chemical Society Special Publication No. 31, London 1977.

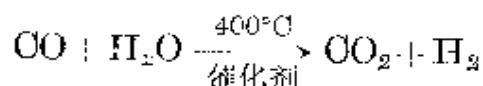
⁵ R. B. Scott, W. H. Denton, and C. M. Nicholls (eds), *Technology and Uses of Liquid Hydrogen*, Pergamon Press, Oxford, 1964, 415 pp.



用铂电极电解酸化了的的水是氢(和氧)的一种简便来源,大量很纯的氢(>99.95%)可以在镍电极间电解热的氢氧化钡水溶液获得。这种方法很昂贵,但与氯碱工业结合在一起 (§ 17.1.3),以工业规模生产氢气就变得很经济。其它大量生产氢的过程还有水蒸汽与烃或炭的反应(吸热):

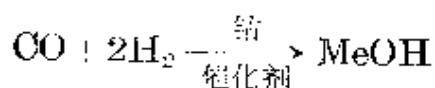


在这两个过程里,让生成的气体和水蒸汽在 400°C 通过氧化铁或氧化钴催化剂,则 CO 可以转变成 CO_2 并产生更多的氢:



这就是所谓的水煤气变换反应 ($-\Delta G_{298}^\circ = 19.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),最近,在酸的水溶液中借助低温均相催化剂也可以实现这种变换反应⁶。紧接着的是氢的纯化,纯化的程度取决于氢的用途。

氢的工业生产将在下面的专题资料中更详细地讨论。氢的最大应用是在氨的合成中 (§ 11.3.2),其它的重要用途是使液态不饱和植物油催化加氢变成固态的食用脂肪(人造黄油),以及生产大量的有机试剂,特别是生产甲醇(借助于羰基化作用或加氢甲酰化过程):



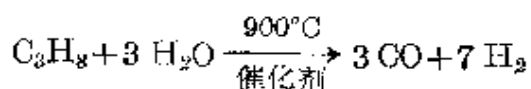
氢与氯直接反应是氯化氢的重要来源 (§ 17.2.1),氢用于生产金属氢化物和金属氢配合物时,虽然量比较少,但仍有实用价值

⁶ C. H. Cheng and R. Eisenberg. Homogeneous catalysis of the water-gas shift reaction using a platinum chloride tin chloride system. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5969~70 (1978).

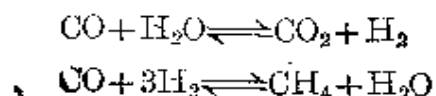
(§ 3.6)。氢在冶金中用于使氧化物还原成金属(如 (Mo, W)), 并产生还原性气氛。以氢还原铁矿石直接炼钢, 现在在技术上和经济上也正变得可行。氢的另一个中等规模应用是作氢氧焰及氢原子焰, 以焊接和切割金属。液态氢用于研究高能粒子的泡沫室中, 并作为航天规划中的火箭燃料(与氧一起)。如果“氢能开发”(参看下面的专题资料)的建议得以实现, 则氢气可能作为一种大规模的燃料而用于各种内燃机和燃料电池中。

氢的工业生产

许多反应都可以用于制备氢, 选择哪种反应取决于氢的需求量、要求的纯度及原料的利用率。工业生产的大部分氢(约 95%)就地消耗在大型联合工厂里(如合成氨厂、石油化工厂等)。虽然如此, 还为一般行业生产大量的氢气, 如仅在美国, 每年就生产约 $3 \times 10^9 \text{ m}^3$ 或 25 万吨这种氢气。小型氢气发生器的生产能力为 $100 \sim 4000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 中等规模装置的生产能力为 $4000 \sim 10000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 而大型设备可以生产 $10^4 \sim 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。在联合工厂里, 主要的大规模生产方法是用天然气或炼油厂的原料, 进行水蒸汽-烃的催化重整。将脱硫(以保护催化剂)之后的原料与处理过的水蒸汽混合, 并在 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 下通过镍基催化剂, 将原料不可逆地转变成 CO 和 H_2 , 例如,



同时还发生两个可逆反应, 从而得到 H_2 , CO, CO_2 和 H_2O 的平衡混合物:

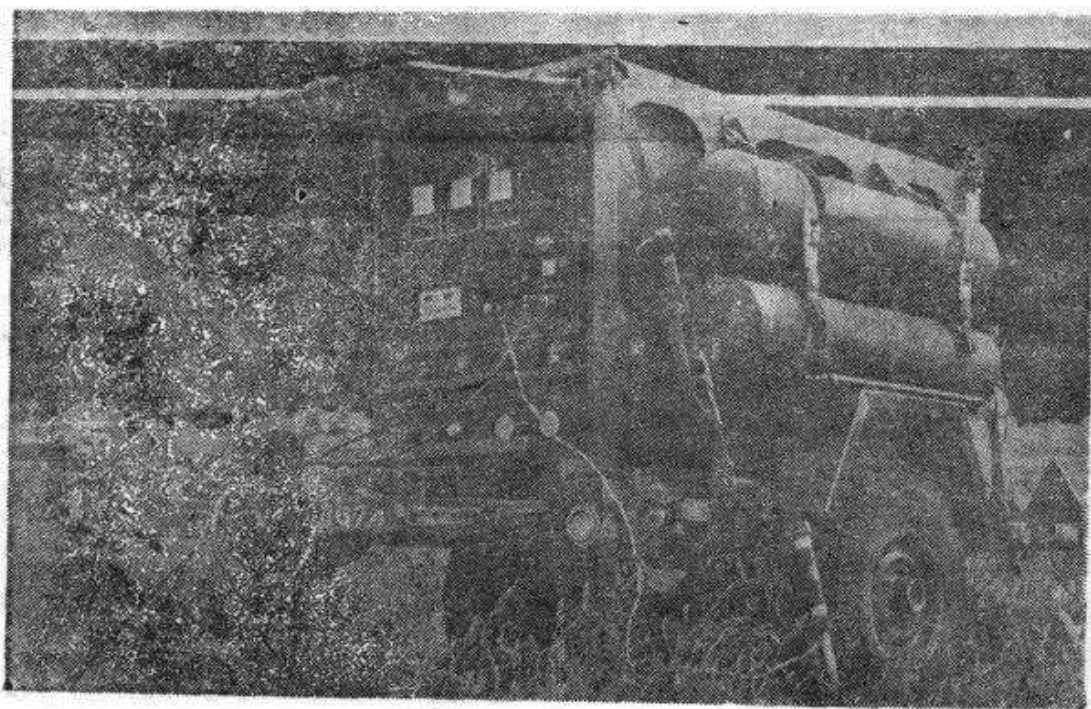


将这种混合物冷却到约 350°C , 然后引入高温转化器, 在那里大部分的 CO 在催化剂作用下与 H_2O 反应并放热, 转变成 CO_2 和 H_2 。将由此获得的气体进一步冷却到 200°C 之后引入低温转化器, 使 CO 的含量减少到 0.2% (体积)。再将产物继续冷却, CO_2 在液体接触器里被吸收。在 350°C 通过烷基化反应可以进一步除去剩余的 CO 和 CO_2 , 使其最多只达 10 ppm。倘若原料中不含氮, 产品的纯度大约为 98%。或者, 可以用单一的加压循环吸收系统(PSA)代替低温转换过程和烷基化步骤, 此时氢气通过分子筛被提纯。而分子筛则

在环境温度(今后用此名称)下借助绝热减压得到再生,这样获得的氢产品纯度 $\geq 99.9\%$ 。

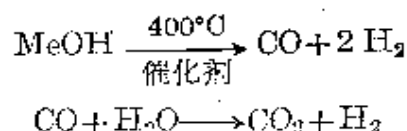
氢还是电解食盐水生产氯及氢氧化钠过程的副产品(§ 17.1.3)。当然, $H_2:Cl_2:NaOH$ 的比例由化学计量法确定,其经济上的决定因素在于大量运输副产品氢十分昂贵。现举例说明这个数量的规模:全英国氯的生产能力每年约为 10^6 t,相应地产氢达 28 000 t (340×10^3 m³)。为电解生产氢(作为主要产品)而专门设计的工厂要使用钢电解槽,并利用氢氧化钾水溶液作电解液。这些电解槽可以在常压下(Knowles 电解槽)或在 3×10^3 kPa 压力下(Lonza 电解槽)工作。理论上,2 Faraday 电量 ($1 F = 96485 C \cdot mol^{-1}$) 会产生 1 mol H_2 及 $\frac{1}{2}$ mol O_2 (即在标准温度和标准压力下,每产生 10^3 m³ 的 H_2 要耗电 2.35 MA·h)。在电极电流方面,常用的电解槽电压为 2 V,连同变压器和整流器的损失在内,每产生 10^3 m³ 氢实际上的电能消耗约为 5 MW·h。

上面提到的生产纯氢的各种方法在偏僻地区(如气象站)当需要的氢气体量相当小时,常常不能切实可行。最近已经研制出一种供气象气球充气及用于其它目的的氢气发生器(1.25 m 高,2.16 m 长,1.07 m 宽;见照片 3.1);它固定在一个 1 吨的公用设施拖车上,能以 $4.2 m^3 \cdot h^{-1}$ ($3 mol \cdot min^{-1}$) 的速率生产氢。其它设备的产氢能力可达 $1 \sim 17 m^3 \cdot h^{-1}$ 。生产过程中,令 1:1 mol



照片 3.1 氢气发生器

的甲醇与水的混合物蒸发,并在 400°C 下通过“碱金属亚铬酸盐”型催化剂使甲醇裂解成氢和一氧化碳;随后水蒸汽与一氧化碳反应产生二氧化碳和更多的氢,



然后,所有这些气体都通过一个扩散分离器,分离器里有大量的小直径薄壁钯-银合金管紧紧填充在不锈钢罩子里。氢在钯中的溶解性是大家所熟知的 (§ 27.3.1),而将钯与银组成合金能避免氢通过时容积改变的麻烦,以延长扩散器的寿命。排出的氢是冷而纯的干燥气体,通过一个计量装置即可方便地取用。

氢 能 开 发^{7~11}

在过去 10 年里,人们日益认识到世界上煤和石油的储备是有限的,而且核能不能满足我们的全部能量需求,尤其不能满足小机动设备(如小汽车)的需求,从而促进了对能源替代物的积极研究。一个具有许多诱人特性的解决方案是“氢能开发”,借此将能量以液氢或气体氢的形式运输和贮存。热衷于此的人们指出,能源的这样一个重大变化虽然显得惊人,却并不新奇。事实上,在过去 100 年里已经发生过两次能源变化。1880 年,煤超过木材而作为世界能量的主要来源,使木柴现在仅占总能源的 2%。同样,1960 年煤本身又被石油超过,现在仅占总能源的 17%(然而请注意,这并不意味着煤的使用

⁷ D. P. Greory, The hydrogen economy, Chap. 23 in *Chemistry in the Environment*, Readings from *Scientific American*, 1973, pp. 219~27.

⁸ C. A. McAuliffe, The hydrogen economy, *Chem. in Br.* **9**, 559~63 (1973).

⁹ O. Marchetti, The hydrogen economy and the chemist, *Chem. in Br.* **13**, 219~22 (1977).

¹⁰ L. B. McGown and J. O'M. Bockris, *How to Obtain Abundant Clean Energy*, Plenum, New York, 1980. 275 pp.

^{11a} L. O. Williams, *Hydrogen Power*, Pergamon Press, Oxford, 1980. 158 pp.

¹¹ Anon., Hydrogen advocates focus on practical goals., *Chem. Eng. News* **56** (33), 28~31 (1978).

总量减少, 1930 年, 每天使用的煤相当于 14.5×10^6 桶石油^①, 是当时总能源的 75%, 而 1975 年煤的绝对产量已增加了 11%, 达到 16.2×10^6 桶/天, 但这仅占总能源的 18%, 因为这期间总能源本身已增加了 4.6 倍)。由于核能的出现, 能源的另一个变化很可能就要实现, 1950 年核能实际上并没有作为一种工业能源而存在, 但现在却占世界能源的 3% (在英国占 10%), 而且预料在 1985 年前后会超过煤, 可能在本世纪末下世纪初超过石油。“氢能开发”的作用就是传送这种核能不是以电能的形式, 而是以氢的形式输送能量; 这就解决了电能不能贮存这个大问题, 而且还会减少能量输送的损失。

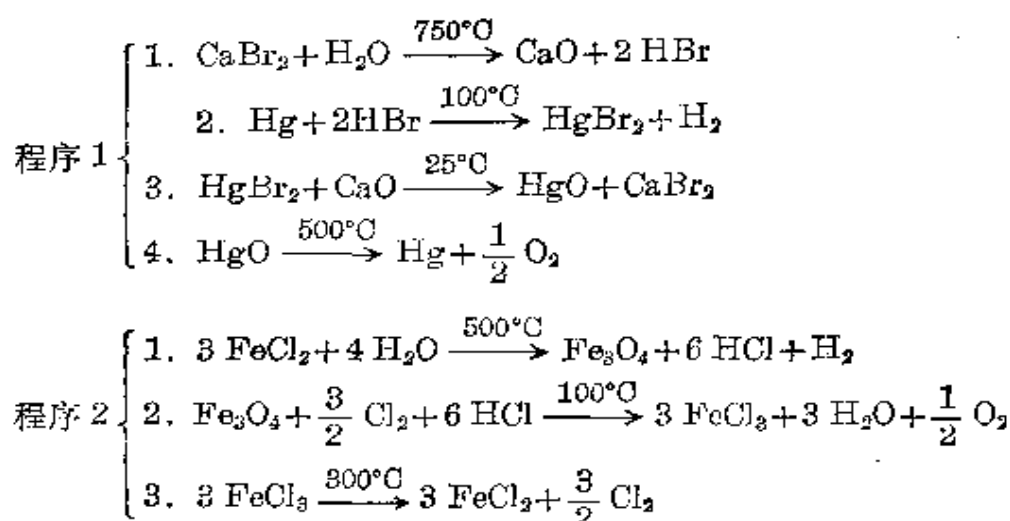
现在已经有了电解方法生产氢的技术和大量贮存氢的技术。例如, 大量的液氢可定期地贮存在供美国宇航规划用的真空绝缘低温罐里, 仅仅一个这样的罐子就可以装 3400 m^3 (900000 美国加仑) 以上的液氢。液氢可以用容量为 75.7 m^3 (20000 美国加仑) 的公路油车或铁路油车运输。目前也实现了用地下贮罐贮存并通过大型管道输送氢-天然气混合物。美国和南非长达 80 km 的输氢管道及欧洲的 200 km 输氢管道已经工作了多年。人们还设想出一种基于金属合金体系的较小贮氢部件, 例如, LaNi_5 在室温和 $2.5 \times 10^2 \text{ kPa}$ 压力下, 每摩尔 LaNi_5 可以吸收 7 mol H 原子, 所含氢的密度为液氢单质本身的 2 倍。人们认识到氢同石油和天然气一样, 有渗漏和爆炸的危险, 也尽管在美国宇航计划中液氢广泛地用于土星五号飞船及其它火箭船上, 但至今并没有发生事故^②。

氢作为一种汽车燃料所具备的优点是每单位重量燃料可以释放出更多的能量, 而且没有污染排放物 (如 CO , CO_2 , NO_x , SO_2 , 碳氢化合物、醛类及铅的化合物等), 其燃烧产物水仅含有痕量的氮氧化物。几种传统的汽油内燃发动机已经简单而有效地改造成靠氢驱动的发动机。用于再生电能的燃料电池也已经成功地以 70% 的转化效率大量运行, 而且试验电池在较高电压下的效率可达 85%。

人们还研究了不用电解的氢源。其化学难题是如何将适量的自由能传递给水分子, 使它分解。最近几年已经发现约 10000 个这样的水-分解热化学循环, 其中大多数靠计算机的帮助, 不过意味深长的是最有希望的循环是凭化学家的直觉首先发现的。两种可能有用的程序是:

① 译者注: 石油 1 桶为 158 升。

② 译者注: 1986 年美国航天飞机曾由于氢的渗漏发生燃烧和爆炸, 造成人机俱毁的惨祸。



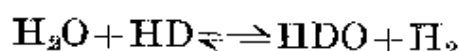
反应步骤虽然确定了, 但如何进一步将普通能量安全而经济地转变成为氢源, 看来肯定会在今后某个时期作为一个活跃的研究领域而蓬勃开展起来。

3.3.2 氘

氘总是由重水 D_2O 制备的, 而重水本身现在是以数吨规模由普通水的电解富集来生产^{12,13}。富集效果以气相和液相之间的分离系数表示:

$$s = \frac{(\text{H/D})_g}{(\text{H/D})_l}$$

室温下, 下列交换反应的平衡常数接近 3:



如果这是唯一的因素, 那么由此得出 $s=3$ 。然而, 选择什么金属作电极也能影响不同的电极过程, 这就有可能更进一步提高分离效果。电解碱性溶液时, 许多金属电极的 s 值可在 5~7.6 范围内; 若以铂作阴极, s 值可提高到 13.9; 要是用金, s 值甚至更高。通过启动大量串联的电解池, 并燃烧释放出来的 H_2/D_2 混合物以依次

¹² G. Vasaru, D. Ursu, A. Mihăilă, and P. Snenigyörcyi, *Deuterium and Heavy Water*, Elsevier, Amsterdam, 1975. 404 pp.

¹³ H. K. Rae (ed.), *Separation of Hydrogen Isotopes*, ACS Symposium Series No. 68, 1978, 184 pp.

补充原电解池中的电解液，终究可以达到任何想要达到的富集程度。因此，从普通水（含氘量为氢的 0.0156%）和分离系数是 5 开始电解，当电解液的原始体积减少到 1/2400 时，氘的含量才增至 10%，若需要氘的含量为 90% 或 99%，则原始体积应减少到 1/66000 或 1/130000。但是，如果分离系数是 10，那么因电解而使电解液的原始体积减少到 1/22000 时，就能得到 99% 的氘。先用 H_2S 与 H_2O 之间的化学交换方法使电解液富集成含 15% 氘，然后电解到使原始体积减少到 1/40 时，就可以产生含 99% 氘的重水。其它富集方法现在很少使用，但不包括水的分馏（它还富集 ^{18}O ）、气体氢的热扩散以及 H_2/D_2 通过金属钯的扩散。

用于确定氢气或水中氘含量的方法有多种。对于 H_2/D_2 混合物来说，可用质谱法、热传导法以及气相层析法（在 77 K 下用氯化锰活化氧化铝）。重水中氘的含量可通过密度的测量、折射率的变化或红外光谱确定。

氘主要用于示踪研究，以探讨反应历程；也用于动力学研究，以确定同位素效应¹⁴。《Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 1, 99~116 页中对此作了详细讨论，并附有参考文献。氘水溶剂普遍用于质子核磁共振研究，以避免溶剂氢原子的干扰，氘的化合物在中子衍射技术的结构研究中也很有用。

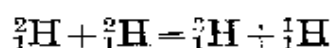
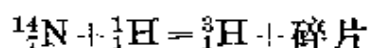
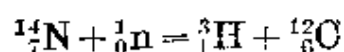
3.3.3 氦¹⁵

氦与氢的另两种同位素不同，它有强放射性，这直接表明了其可能的应用及测定方法。氦在自然界存在的数值为每 10^{18} 个氢原

¹⁴ L. Mhander and W. H. Saunders, *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, Wiley, New, York, 1980, 331 pp.

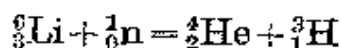
¹⁵ E. A. Evans. *Irtium and its Compounds*, 2nd edn., Butterworths, London, 1974, 840 pp. 这是一部关于氦的权威性著作，附有 4000 种以上的参考文献，其中大部分是关于氦-标记的有机化合物的制备、安全操作及用途。

子约有 1 个氦原子,它是高层大气中宇宙射线引起的核反应产物:



1954 年 5 月开始热核武器试验之后,氦的浓度增加了 100 多倍,而现在则由于禁止大气核武器试验及氦的天然放射性半衰期较短($t_{1/2} = 12.35 \text{ y}$),氦的浓度重新下降。

很多反应可用于人工生产氦,目前氦是利用中子在核反应堆中轰击富集的 ${}^6\text{Li}$ 而大规模地制备的:



这里用的锂是它与镁或与铝的合金,以便保留住氦,直到用酸处理后才释放出氦。也可以在真空中于 450°C 下用中子辐射富集了 ${}^6\text{Li}$ 的 LiF 来产生氦,然后令气体产物通过钽阻挡层扩散而回收氦。由于热核装置可以大量地生产氦,同时由于研究了通过核聚变产生能量,氦才能以百万居里的规模廉价地用于和平目的^①。贮存氦气的最方便办法是令它与细铀粉反应形成 UT_2 , 加热超过 400°C , UT_2 就释放出氦。

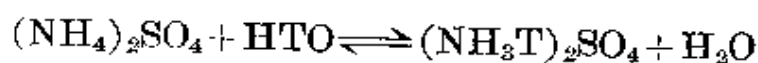
氦除了是一种最便宜的放射性同位素之外,它作为示踪剂还具有某种独特的优点。同 ${}^{14}\text{O}$ 一样,氦也是一种不伴生 γ -射线的纯的低能 β -辐射源。其辐射线可为厚约 6 mm 的空气或厚约 $6 \mu\text{m}$ 密度为 $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的物质(如水)所阻断。因为氦的辐射范围与其通过物质的密度成反比,只要厚约 $1 \mu\text{m}$ 的照相乳剂(密度约 $3.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)就可使其衰退,这就使氦成为高分辨率自动射线照相术的理想物质。此外,氦有很高的比活性。放射性强度为 1 Ci 的氦的重量为 0.103 mg, 1 mmol T_2 具有的放射性强度为 58.25 Ci。氦是一种毒性最小的放射性同位素,也无需特殊防护。然而,必须

① 对某些国家市售锂的原子量的影响还可以参见 § 1.5.1.

小心谨防吞食, 没有得到相应的法定批准及足够的放射化学设备就不应该操作氚。

氚已经广泛地用于水文学研究, 以跟踪地下水的活动范围, 并确定不同水体的年代。氚还用于研究氢的吸附、乙烯在镍催化剂上的加氢作用及氢在金属中的吸收。自动射线照相术已广泛地用于研究氚在多相合金中的分布情况, 不过务必仔细地做好由辐射的氚气所造成的照片变黑方面的修正。人们越来越多地将氚作为氢的示踪剂, 用于研究反应机理、动力学问题及均相催化。

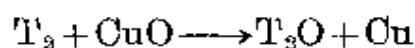
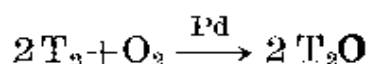
1956 年 K. E. Wilzbach 的下列发现大大地简化了氚-标记有机化合物的生产, 他发现只要将化合物贮存在氚气中数天或几周就能将氚引入该化合物; 因为 β 辐射可以使化合物中的氢原子与氚气之间发生交换反应。剩余的气体回收供再次交换使用, 而氚化了的化合物可以用色层分离法提纯。另一种广泛使用的普遍方法是在溶液中进行催化交换, 此时既可以用氚化了的溶液, 也可以使用氚气。这对于放射化学产量很大和比活性很高的氚化合物 ($>50 \text{ mCi} \cdot \text{mmol}^{-1}$) 的常规生产来说, 十分有用。例如, 尽管铵离子同 D_2O 的交换比较缓慢, 而它与氚的交换平衡实际上瞬时就可建立。因此, 氚化的铵盐很容易由铵盐溶解在氚水中, 然后蒸发掉水而制备:



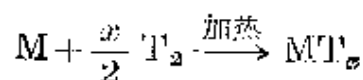
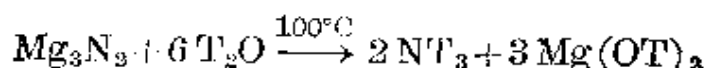
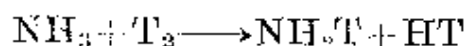
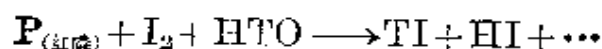
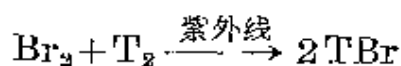
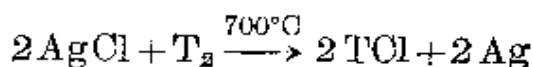
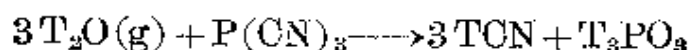
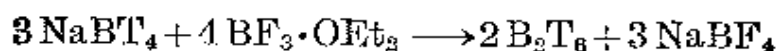
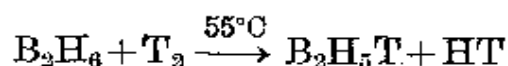
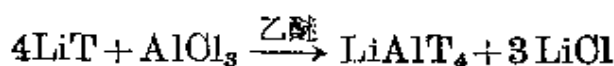
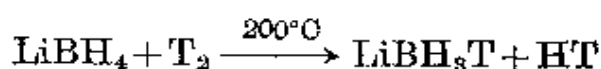
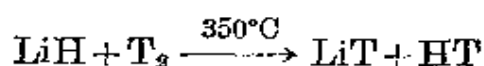
为了交换不活泼的有机氢原子, 就需要酸-碱催化剂或一些别的催化氢-传递的试剂(如钯或铂)。这种方法通常得到的氚化产品所具有的比活性几乎是 Wilzbach 方法得到的 1000 倍; 所需时间也较短(2~12 h), 而且随后的提纯也较容易。

当需要一些专门的标记化合物时, 可能要直接进行化学合成。人们也要使用标准的制备化学技术, 但要对其进行适当的改进, 以适应小规模放射性物质的操作。若以同位素丰度大于 98% 的氚

气作起始物质,那么氚水既可以用钯催化氧化氚获得,又可以由金属氧化物被氚还原得到:

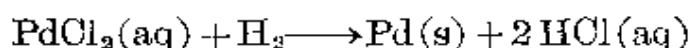


但是请注意,实际上从来不用纯的氚水,因为 1 ml 这种水具有的放射性强度为 2650 Ci; 它自身发光,以 $6 \times 10^{17} \text{ eV} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (约 $10^9 \text{ rad} \cdot \text{d}^{-1}$) 的速率自辐射,很快地进行自辐射分解,而且还对溶解的物种产生很大的辐射破坏作用。在化学合成或交换反应中,氚丰度为 1% 的氚水 ($580 \text{ mCi} \cdot \text{mmol}^{-1}$) 通常足以生产具有比活性至少为 $100 \text{ mCi} \cdot \text{mmol}^{-1}$ 的化合物。其它有用的合成试剂有 NaT , LiAlH_3T , NaBH_3T , NaBT_4 , B_2T_6 及氚化的 Grignard 试剂。一些典型的制备反应如下:

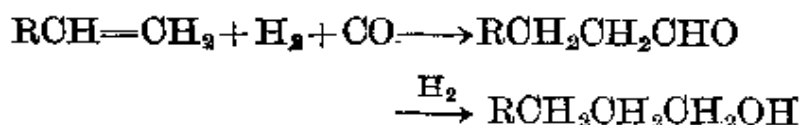


3.4 氢的化学性质及其递变

氢是无色、无嗅、无味的气体,在液态溶剂中仅有很低的溶解度。氢在室温下比较不活泼,但氢同氟即使在暗处也能化合,而且氢能迅速地还原氯化钯(II)的水溶液:



该反应可用作氢的灵敏检验反应。在较高的温度下,氢与许多金属和非金属剧烈地反应,甚至爆炸式地反应,得到相应的氢化物。氢的活性也可以用多相催化剂(Raney 镍、Pd 及 Pt 等)或用均相的加氢催化剂以光分解的方式得到诱发。氢的重要工业应用包括使许多有机化合物加氢,以及用钴的化合物作催化剂,在高温高压下使烯加氢酰化,形成醛和醇 (§ 26.3.5):



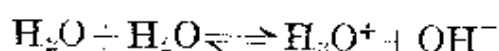
更有效的均相加氢催化剂是配合物 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, 在 25°C 和常压下的苯溶液中,氢能迅速地还原烯、炔及其它不饱和化合物 (§ 26.3.3)。另一个例子是用铁金属催化剂在高温高压下直接由氮与氢合成氨的 Haber 法 (§ 11.3.2)。

氢原子具有独特的电子构型 $1s^1$, 所以它既可能获得一个电子成为 H^- (具有氦构型 $1s^2$), 也可能失去一个电子变成质子 H^+ (§ 3.2.3)。因此,它表面上不但很象卤素能获得一个电子成为一种惰气构型 ns^2np^6 , 而且很象碱金属能失去一个电子成为 M^+ (ns^2np^6)。然而,由于氢在其结构中没有别的电子,故它与这两族中的每一族都有足够的差别,这说明将氢放在这两族之外是正确的。例如,质子非常小(半径约为 $1.5 \times 10^{-8} \text{ pm}$; 与此相比,一般的原子和离子的半径约为 $50 \sim 220 \text{ pm}$), 所以它不能在凝聚体系中存在而不与其它的原子或分子结合。质子在化学物种之间的传

递构成了酸碱现象的基础(见 § 3.4.1)。人们还经常发现,氢原子与两个别的原子紧密地连结成直线排列;这种相互作用的独特重要型式称为氢键(见 § 3.5)。此外,氢有穿透金属形成非化学计量的金属型氢化物的能力(不过并非只有氢才具有这种能力),这与氢能在许多化合物中形成非直线形的氢桥键能力一样是氢较特征的性质之一。这些性质将在 § 3.6 介绍元素氢化物的一般分类时讨论。

3.4.1 质子酸碱³

许多含氢的化合物能将质子提供给溶剂(如水),因此就表现得象酸。水本身通过质子自递作用发生离解的程度很小,该过程通常在形式上用下列平衡表示:



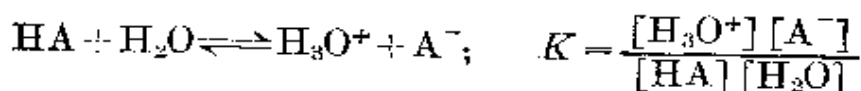
然而应该记住,这两种离子会进一步被溶剂化,而且质子与任何一个水分子紧密结合所需的时间可能只约 10^{-13} s。根据对该过程所强调的方面不同,可将物种 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ 称为水镡离子、氢离子或简单地称为溶剂化(水化)质子。水的质子自递平衡常数为:

$$K_t = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]^2$$

由于水的浓度基本不变,水的离子积可以写成:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

K_w 的值取决于温度, 0°C 时为 $0.69 \times 10^{-14} \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$, 25°C 时为 $1.00 \times 10^{-14} \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$, 100°C 时为 $47.6 \times 10^{-14} \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ 。由此看出, 25°C 时纯水中氢离子的浓度为 $10^{-7} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。酸则通过下列反应使氢离子浓度增加:



符号 HA 仅表示能提供质子的物种:它可能是电中性物质(如

H₂S)、阴离子(如 H₂PO₄⁻)或阳离子[如 Fe(H₂O)₆³⁺]。氢离子浓度通常表示成 pH(见下面的专题资料)。稀溶液中,水分子在 25°C 时的浓度为一已知数(55.345 mol·l⁻¹),则酸的离解常改写成:

$$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-; \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

酸常数 K_a 也可以用对数表示:

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

因为 $K_a = 55.345 K$, 故

$$\text{p}K_a = \text{p}K - 1.734$$

而且当离解的自由能变量由下式给出时:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2.3026 RT \log K$$

离解的标准自由能变量为:

$$\Delta G_{298.15}^\circ = 5.708 \text{ p}K = 5.708 (\text{p}K_a + 1.734) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

关于弱酸和弱碱的离解、指示剂理论、缓冲溶液及酸碱滴定等在分析化学教科书中当有更详细的讨论。^{16~18}

长期以来,人们注意到许多二元氢化物及含氧酸的酸强度有不同的递变趋势⁸。表 3.3 给出了一些简单氢化物的 $\text{p}K_a$ 值,由此清楚地看出,在任一横向周期及任一纵向族中,酸强度均随原子序数增加而增加。曾有几种方式试图解释这种递变趋势,至少想定性地解释一下,但是情况却比较复杂。周期表中从左到右酸强度增加的趋势可以用元素电负性增加来解释,因为电负性增加有

¹⁶ A. I. Vogel, *Quantitative Inorganic Analysis*, 3rd edn., Sections 1.27~1.38, pp. 51~72, Longmans, London, 1964.

¹⁷ R. A. Day and A. L. Underwood, *Quantitative Analysis*, 2nd edn., Chap. 4 pp. 74~124, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1967.

¹⁸ D. Rosenthal and P. Zuman, Acid base equilibria buffers, and titrations in water, Chap. 18 in J. M. Kolthoff and P. J. Elving (eds), *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd edn., Vol. 2, Part 1, 1979, pp. 157~236. Succeeding chapters (pp. 237~440). 本书详细地介绍了非水溶剂中的酸碱平衡及酸碱滴定。

助于释放出质子;但是很明显,这个因素并没有对任一族起支配作用,因为在同族里元素电负性及酸强度的递变方向明显相反。在一族中,倒是键强度随原子序数增加而减弱这一点占优势,而且溶解焓也非常重要。或许还应该强调,热力学计算并不能“解释”所观测到的酸强度,它们只是将 ΔG , ΔH , ΔS 的整体值分摊到种种设想的分过程(如键解离能、电离能、电子亲合能、水合热及水合熵等)上,而这些分过程本身的观测值是实验性的,很难从头开始计算。

表 3.3 简单氢化物的 pK_a 近似值

CH ₄	46	NH ₃	35	OH ₂	16	FH	3
		PH ₃	27	SiH ₄	7	ClH	-7
				SeH ₂	4	BrH	-9
				TeH ₂	3	IH	-10

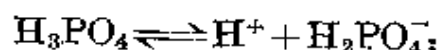
在观测到的含氧酸强度方面,其规律性可以用 L. Pauling 及其它人的两条规则来表达:

(i) 对于单核多元含氧酸来说,酸的逐级离解常数下降的比例大约为:

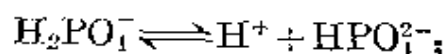
$$1:10^{-5}:10^{-10}$$

(ii) 对于化学式为 $XO_m(OH)_n$ 的酸来说,其一级离解常数明显地取决于 m , 而在 m 一定时大致与 n 和 X 无关。 $m=0$ 时, $K_{a,1} \leq 10^{-8}$; $m=1$ 时, $K_{a,1} \approx 10^{-2}$; $m=2$ 时, $K_{a,1} \approx 10^3$; $m=3$ 时, $K_{a,1} > 10^8$ 。

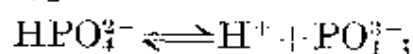
说明第一条规则的例子为:



$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.11 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad pK_1 = 2.15$$



$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.31 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad pK_2 = 7.20$$



$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4.22 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad pK_3 = 12.37$$

定性地说, 每一个逐级离解的 $K_{a,i}$ 的减少是可以理解的, 因为质子必须从一个负电荷越来越多的阴离子里分离出来, 然而, 离解常数减少的近似因子 10^5 却很难合理地定量说明。

说明第二条规则的酸汇总在表 3.4 中。可以这样定性地解释这一规则: 随着氧原子数增加, 阴离子上的单个负电荷就分散得更广, 因而降低了吸引质子的静电能, 有助于离解。基如此, 如果阴离子是单原子的 (如 S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}), 则可以预期有一种更明显的影响, 因为这些二价阴离子对质子的吸引作用更强, SH^- , SeH^- 和 TeH^- 的酸离解常数将相应地很小, 这一点确实为实验观测到了, 而且第一级与第二级离解常数之比约为 10^8 , 而不是 10^5 (表 3.5)。

表 3.4 一些单核含氧酸 $XO_n(OH)_n$ 的 pK_a 值 ($pK_a \approx 8.5m$)

$X(OH)_n$ (很弱酸)	$XO(OH)_n$ (弱酸)	$XO_2(OH)_n$ (强酸)	$XO_3(OH)_n$ (很强酸)
Cl(OH) 7.2	NO(OH) 3.3	NO ₂ (OH) -1.4	ClO ₃ (OH) (-10)
Br(OH) 8.7	ClO(OH) 2.0	ClO ₃ (OH) -1	MnO ₃ (OH)
I(OH) 10.0	CO(OH) ₂ 3.9 ^(a)	IO ₂ (OH) 0.8	
B(OH) ₃ 9.2	SO(OH) ₂ 1.9	SO ₂ (OH) ₂ <0	
As(OH) ₃ 9.2	SeO(OH) ₂ 2.6	SeO ₂ (OH) ₂ <0	
Sb(OH) ₃ 11.0	TeO(OH) ₂ 2.7		
Si(OH) ₄ 10.0	PO(OH) ₃ 2.1		
Ge(OH) ₄ 8.6	AsO(OH) ₃ 2.3		
Te(OH) ₆ 8.8	IO(OH) ₃ 1.6		
	HPO(OH) ₂ 1.8 ^(b)		
	H ₂ PO(OH) 2.0 ^(b)		

^(a) 此值是根据下列事实的修正值: 实际上, 所溶解的 CO_2 只有 0.4% 形成 H_2CO_3 。习惯上使用的值为 $pK_a = 6.5$ 。

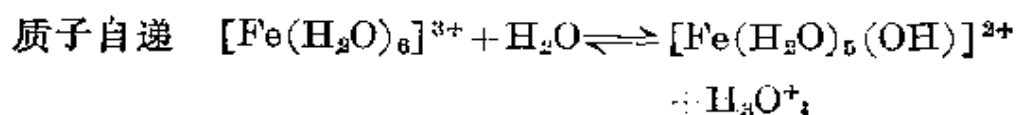
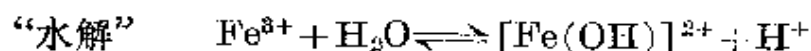
^(b) 请注意: 亚磷酸 H_3PO_3 的 pK_a 值是与正确的化学式 $HPO(OH)_2$ 相符的, 而与 $P(OH)_3$ 不一致; 预料 $P(OH)_3$ 的 $pK_a > 8$ 。同样, 对 H_3PO_2 来说, 其 pK_a 值与化学式 $H_2PO(OH)$ 而不是与 $HP(OH)_2$ 相一致。

表 3.5 H_2S , H_2Se 及 H_2Te 的一级和二级离解常数

	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	$\frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$
H_2S	7	14	7
H_2Se	4	12	8
H_2Te	3	11	8

对于双核或多核含氧酸来说,结果也与这种解释相符。因此,焦磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的逐级 $\text{p}K_a$ 值为 1.5, 2.4, 6.6 和 9.2。 K_1 和 K_2 之间降低近 10 倍(而不是降低 10^5 倍),它与这一事实有关,即电离是从两种不同的 PO_4 单元上发生的。不过三级离解常数比一级的约小 10^5 ,而且头两级离解常数的平均值与后两级的平均值之差也约为 5×10^5 。

与酸碱平衡密切相关的另一种现象是所谓的金属阳离子在水溶液中的水解,或许将这种水解看成是水合阳离子的质子自递作用更好,例如,



$$\text{p}K_a = 3.05$$



$$\text{p}K_a = 3.26$$

正是这些反应赋予铁(III)盐水溶液以羟合水合物种的特征颜色,从黄色直到浅红棕色,而未离解的离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 是浅红紫色的,这如同在铁(III)矾 $\{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2\}$ 和铁(III)的硝酸盐 $\{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ 中所看到的那样。这种反应可以进行到某一程度,而使水合阳离子的电荷减少到能够形成氧桥键或羟桥键的多核物种,最终成为水合氧化物沉淀(见后面各

章中许多元素化学性质的讨论)。图 3.2 的总结是有益的。相比之下,虽然大范围地对水合金属离子在溶液中 pK_a 值的研究获得了大量的数据,但还没有得到象刚才讨论非金属氢化物和含氧酸那样的规律¹⁹。它们的典型 pK_a 值落在 3~14 范围内,而且不出所料存在这样一个普遍的递变趋势,即阳离子的电荷越高,其质子自递作用越强(pK_a 值越小)。例如,铁(III)盐的水溶液比相应的铁(II)盐水溶液的酸性更强。然而,对于离子电荷相等的阳离子系列来说,很难找出 pK_a 的规律,显然还必须考虑一些特殊的“化学”作用。

pH 概念

现在普遍使用的计量氢离子浓度的方法为:

$$pH = -\log[H^+]$$

它是丹麦生物化学家 S. P. L. Sørensen 于 1909 年提出来的,当时他在 Carlsberg Breweries 工作(*Biochem. Z.*, **21**, 131, 1909)。符号 pH 是由法文 *puissance d'hydrogene* 演变来的,它指的是用于表达氢离子浓度的指数或“十的幂”。因此,氢离子浓度为 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 就表示成 $pH=7$,而且氢离子浓度愈高的酸溶液,其 pH 值却愈低。例如,浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的强酸溶液,其 pH 为 3,而同样浓度的强碱溶液,其 pH 为 11,因为

$$[H_3O^+] = 10^{-14} / [OH^-] = 10^{-11}.$$

遗憾的是,定义 pH 远较测量 pH 简单得多。不过现有大量可供测量 pH 的仪器,多数仪器都应用电化学电池,例如,

玻璃电极 | 待测溶液 || $3.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KCl(aq)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$

假定玻璃电极表现出理想氢电极的灵敏度,电池的电动势还取决于液体接界电势 E_j 的大小及诸离子的活度系数 γ :

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] + E_j - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]$$

基于这个原因,使用任一现行国家标准测量的 pH 都只是一种操作量,并没

¹⁹ L. G. Sillen, *Q. Rev. (London)* **13**, 146~68 (1969); *Pure Appl. Chem.* **17**, 55~78 (1968).

有绝对固有的含义。它由下列方程来定义:

$$\text{pH}(\text{X}) = \text{pH}(\text{S}) + \frac{(E_{\text{X}} - E_{\text{S}})F}{RT \ln 10}$$

此处 $\text{pH}(\text{S})$ 是一种标准缓冲溶液所给定的 pH 值, 例如用 pH 计所提供的 pH 值。

只有在既不是强酸性也不是强碱性 ($2 < \text{pH} < 12$) 的稀水溶液 ($< 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 的情况下, pH 才为:

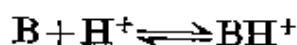
$$\text{pH}(\text{X}) = -\log[\text{H}^+] \gamma_{\pm} \pm 0.02$$

此处 $\gamma_{\pm}$ 是典型的 1-1 价电解质的平均离子活度系数, 它由下式确定:

$$-\log \gamma_{\pm} = A I^{1/2} (1 + I)^{-1/2}$$

此式中 I 为溶液的离子强度, A 是与温度有关的常数 (25°C 时为 $0.51 \text{ l}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$, 15°C 时为 $0.50 \text{ l}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$)。除非在严格的控制条件下, 否则将 pH 计的读数同 pH 值过分密切地联系起来显然是不明智的, 而要建立起读数与溶液中实际氢离子浓度的关系式则更不切合实际。对 pH 测量的进一步讨论可参看文献 20。

Brønsted 酸并不局限于稀的水溶液, 可以将前几页提出的观点推广到非水溶液的质子授体中去²¹。在有机溶剂和非水质子液体中, 这时氢离子浓度及 pH 概念即使不是没有实际意义, 测定它们的操作也肯定不会适用, 必须用某种别的标度来定义酸强度。最常用的标度是 Hammett 酸函数 H_0 , 它能在指定溶剂中比较不同的酸, 也能在不同的溶剂中比较指定的酸。对于一种碱与其共轭酸 (常是某种有色的指示剂) 之间的平衡来说:



酸函数的定义为:

²⁰ C. C. Westcott, *pH Measurements*, Academic Press, New York, 1978, 172 pp. IUPAC Subcommittee on Calibration and Test Materials: Potentiometric ion activities (pH scales and materials). *Pure Appl. Chem.* **50**, 1435~1517 (1978). 有关单一原始标准问题的最近讨论可参见 *Chemistry International* (IUPAC) 1980 (No. 6), pp. 23~25.

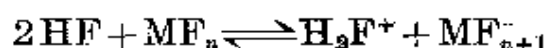
²¹ G. H. Rochester, *Acidity Function*, Academic Press, London, 1970, 300 pp.

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log\{[BH^+]/[B]\}$$

在很稀的溶液中:

$$K_{BH^+} = [B][H^+]/[BH^+]$$

因此, 在水中 H_0 同样地变成 pH。一些典型的无水酸的 H_0 值列入表 3.6, 在今后各章的相应小节里将更详细地对它们进行讨论。值得注意的是, 将 SbF_5 加于 HF 中, 可以显著地增加 HF 的酸性, 用其它氟化物受体(如 BF_3 和 TaF_5)也能达到同样的效果:



通过 SbF_5 的加入使 HSO_3F 的酸性增强的情况更复杂, 所涉及的平衡将在 § 13.3.3 讨论。

表 3.6 若干无水酸的 Hammett 酸函数

酸	H_0	酸	H_0
$HSO_3F + SbF_5 + SO_3$	>16	HF	10.2
$HF + SbF_5 (8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})$	15.2	H_3PO_4	5.0
HSO_3F	12.6	H_2SO_4 (水中, 63%)	4.9
H_2SO_4	11.0	HCOOH	2.2

3.5 氢 键^{22, 23, 23a}

许多物质的性质表明: 原子之间和离子之间除了“正常的”化学键之外, 还存在着某种另外的相互作用, 这种作用涉及到位于两个或多个原子团之间的氢原子。这种相互作用称为氢键。虽然氢

²² G. C. Pimentel and A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman, San Francisco, 1960. 475 pp. 这是一本权威性的评论, 它有 2242 种综合参考文献。

²³ W. C. Hamilton and J. A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, W. A. Benjamin, New York, 1968, 284 pp.

^{23a} J. Emsley, Very strong hydrogen bonding, *Chem. Soc. Revs.* 9, 91~124 (1980).

键一般较弱(每摩尔氢键为 $10 \sim 60 \text{ kJ}$), 但它常常对物质的结构和性质具有决定性的影响。可以认为, 氢键存在于 A 和 B 两个原子之间, 这时 A 和 B 原子要比没有氢原子时所预想的要靠得更紧, 从而使体系具有较低的总能量。氢键可以表示成 $A-H-B$, 其产生条件通常是: A 的电负性大到足以增强 H (质子授体) 的酸性, 受体 B 具有能与酸性氢原子强烈地相互作用的高电子密度区 (如孤电子对)。为方便起见, 首先指出受氢键影响的现象的范围, 然后按照现代理论更准确地讨论氢键本身的性质。实验资料表明: 原子 A 是 F, O 或 N 时, 能形成很强的氢键; 原子 A 是 C 或第三周期的元素 P, S, Cl, 甚至是 Br, I 时, 则有时形成较弱的氢键。当原子 B 是 F, O 或 N (但决不会是 C) 时, 有利于形成较强的氢键; 其它卤素 Cl, Br, I 除非带负电, 否则不形成氢键, 原子 S 和 P 有时在较弱的氢键中也能起到 B 的作用。

3.5.1 氢键对物质性质的影响

众所周知, 当比较 V, VI 或 VII 族元素氢化物的熔点和沸点时, NH_3 , H_2O 或 HF 的熔点和沸点异乎寻常地高; 对汽化热来说, 也看到同样的结果, 如图 3.3 所示。对此, 通常的解释是: 在 NH_3 , H_2O 或 HF 的分子之间存在着某种剩余的相互作用 (氢键), 而对甲烷来说则没有这种作用, 对较重的氢化物来说, 这种作用或者不存在或者弱得多。这个结论可能大体上正确, 但它却被不可靠地过分简化了, 因为该解释依赖于这样一个假设, 即固体 (如 HF) 在熔化过程中只有部分氢键断开, 其余部分氢键在汽化时都断开。然而实际上并没有全部断开, 因为人们知道 HF 即使在气相中也还是多聚的。所谓熔点是物质由固相到液相自由能变量为零时的温度:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0$$

因此,

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$$

可以看出,高的熔点意味着高的熔化焓或低的熔化熵,或者两者兼备。类似的论证也适用于汽化和沸点。这表明定量讨论很困难。

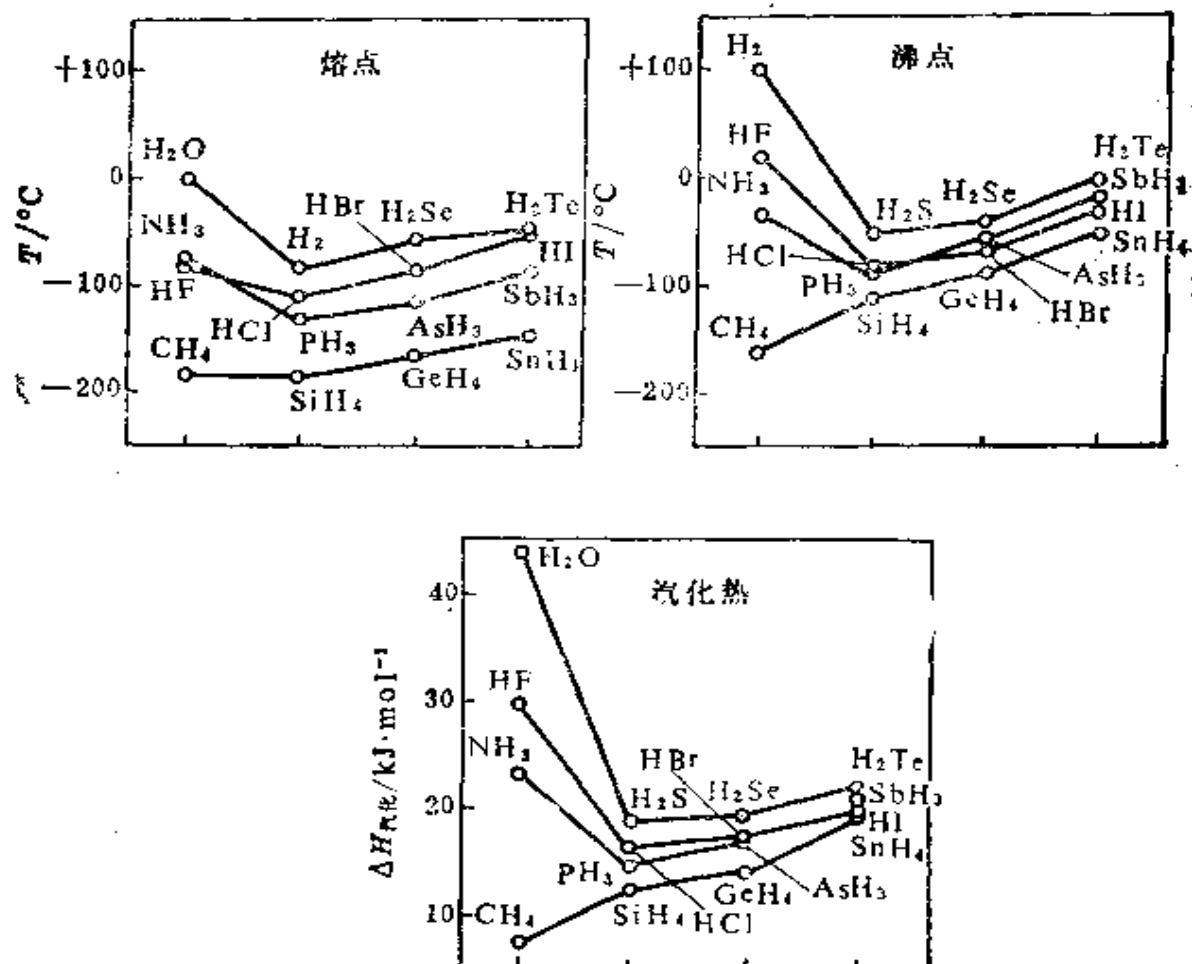


图 3.3 氢化物的熔点、沸点和汽化热

(NH_3 , H_2O 和 HF 的数据较高; CH_4 的熔点 -182.5°C 比 SiH_4 的熔点 -185°C 稍高)

受氢键影响的其它性质还有溶解性、混溶性、混合热、相分配性质、恒沸物的存在、色层分离的灵敏性等。液晶(或中间相)可以看成是“部分熔化的”固体,它也常常含有氢键合原子团的分子(如胆甾醇、多肽等)。此外,氢键还常使液体的密度比预期的更高,摩尔体积比预期的为低,氢键也影响液体的粘度(如甘油、无水硫酸、磷酸等)。

液体和固体的电学性质有时受到氢键很大的影响。水溶液中 H_3O^+ 和 OH^- 的离子迁移率及电导率要比其它单价离子的大, 这是由于在氢键缔合的溶剂水中质子转换作用造成的。例如, 25°C 时 H_3O^+ 和 OH^- 的电导率分别为 350 和 $192\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, 而其它离子(调节粘度后)的电导率则大部分降到 $50\sim 75\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 的范围内(被 $96485\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 除, 就变换成离子迁移率 $\nu\ \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$)。还值得注意的是, 氢键合的液体的介电常数与分子偶极矩并不成直线关系, 而要高得多, 原因在于氢键的取向作用: 在外加电场下, 分子能在很大范围内排列成行, 从而使分子的偶极子相互加强, 不致由于分子紊乱的热运动而彼此抵消。图 3.4

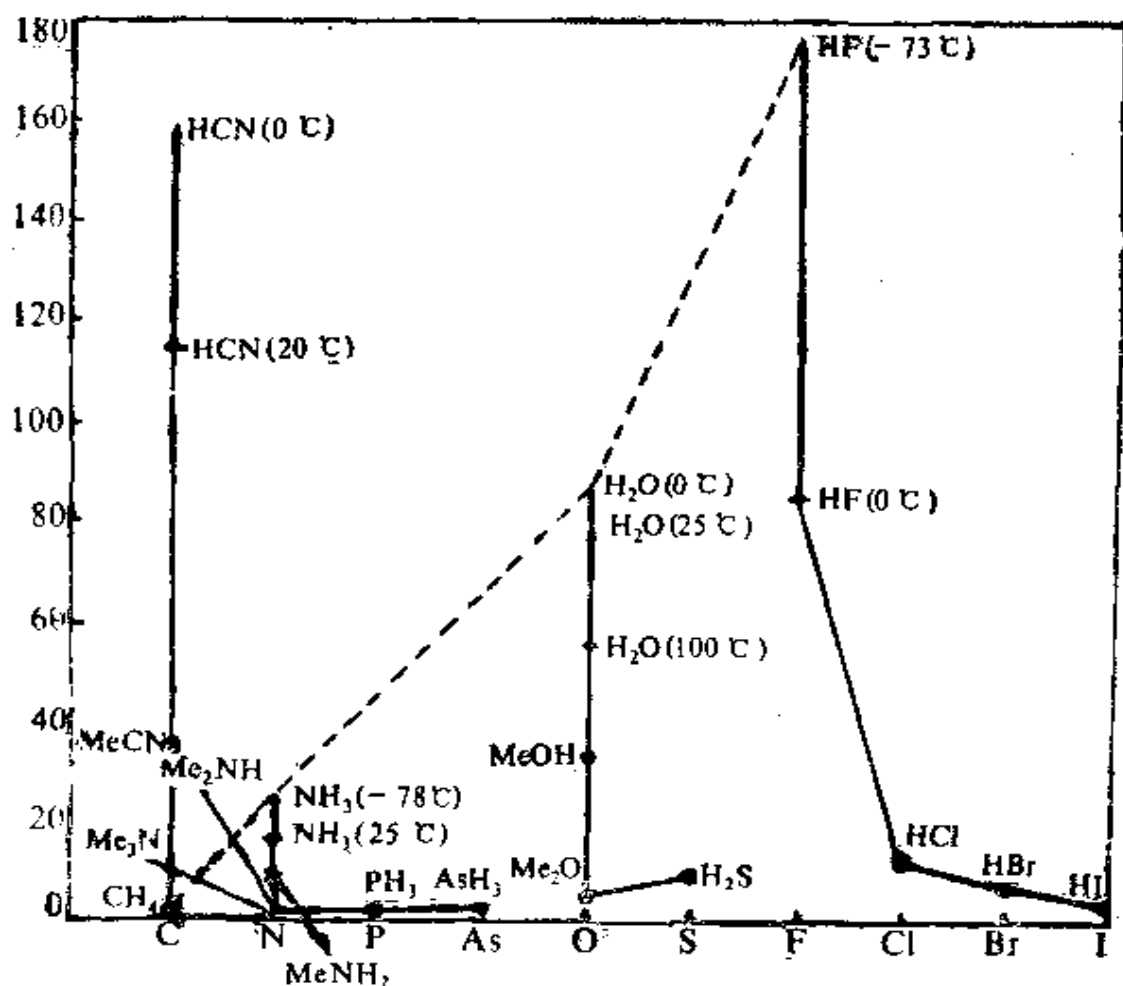


图 3.4 某些液体的介电常数(ε)

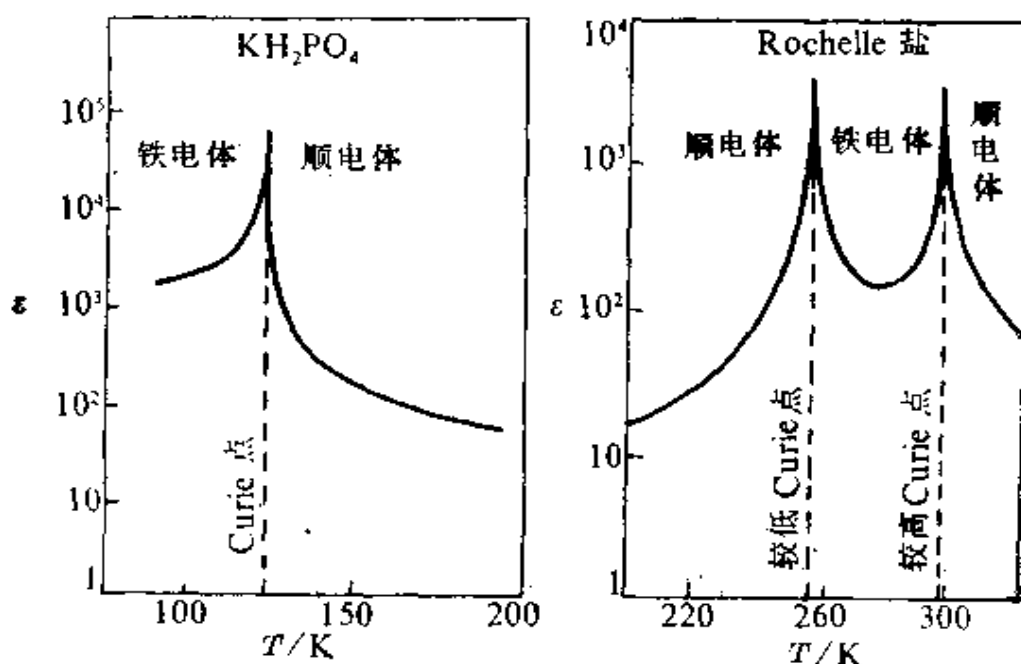
列举了一些例子, 该图还表明了温度对氢键合液体的介电常数的明显影响, 估计这是由于氢键逐步热解离造成的。更加引人注目的是铁电晶体的性质, 它具有恒定不变的电极化强度。氢键是导致这种现象的重要有序化机理之一。详情将在下面的专题资料中讨论。

铁 电 晶 体^{24, 25}

铁电晶体是一种即使没有外加电场也具有电偶极矩的物质。这种情况是由于晶体中的正电荷中心与负电荷中心不重合造成的。该现象是1920年由 J. Valasek 在 Rochelle 盐 (它是氢键合的水合 d-酒石酸盐 $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 中发现的。在这类化合物中, 偶极矩能升高到很大的数值: 10^3 或更大, 这是因为存在一个恒定不变的电极化强度 (参见下图)。在进一步讨论这种作用之前, 回忆一下有关量的定义及其 SI 单位是有益的:

电极化强度

$$P = D - \epsilon_0 E \quad (\text{其 SI 单位为 } \text{C} \cdot \text{m}^{-2})$$



在转变温度附近, 铁电体的相对介电常数(ϵ)与温度的反常关系曲线

²⁴ C. Kittell, *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed., Chap. 13, pp. 399~431, Wiley, New York, 1976.

²⁵ J. C. Burfoot, *Ferroelectrics*, D. van Nostrand, London, 1967, 261 pp.

此处 D 是电位移 ($\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$)

E 是电场强度 ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$)

ϵ_0 是真空介电常数 ($\text{F} \cdot \text{m}^{-1} = \text{AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$)

$$\text{介电常数 } \epsilon = \frac{\epsilon_0 E + P}{\epsilon_0 E} = 1 + \chi \quad (\text{无量纲})$$

此处 $\chi = \epsilon - 1 = P/\epsilon_0 E$ 是电介质极化率。

铁电晶体有两种主要类型:

(a) 由于有序化过程而发生极化作用的铁电晶体, 该有序化过程较典型的是通过氢键发生的;

(b) 由一个子晶格相对于另一个子晶格的位移引起极化作用的铁电晶体, 其作用与钙钛矿型结构如钛酸钡晶体内部相似 (§ 21.3.5)。

在一定的转变温度 (常称为 Curie 温度) 以上, 铁电性通常消失, 高于转变温度的晶体称为顺电晶体, 这是因为热运动已经破坏了铁电次序。在达到顺电态之前, 晶体有时熔化或分解。因此, 与铁磁性和顺磁性化合物有些相似之处, 不过要注意, 在铁电化合物里并没有铁。某些典型的例子, 连同其转变温度及自身恒定的电极化强度 P_s 一并列入下表。

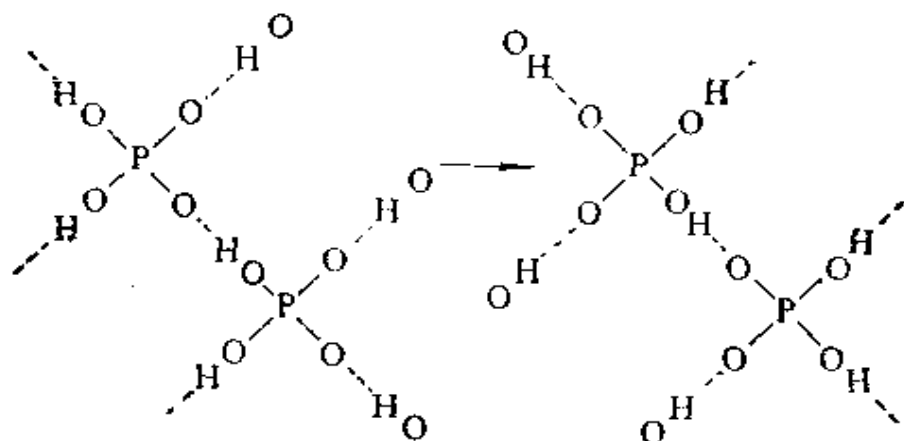
表: 某些铁电化合物的性质

化 合 物	T_c/K	$P_s/\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2(a)}$	T/K
KH_2PO_4	123	5.3	(96)
KD_2PO_4	213	4.5	—
KH_2AsO_4	96	3.0	(80)
KD_2AsO_4	162		
RbH_2PO_4	147	5.6	(90)
$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4^{(b)}$	322	2.8	(293)
$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4^{(b)}$	295	3.2	(273)
BaTiO_3	393	26.0	(296)
KNbO_3	712	30.0	(523)
PbTiO_3	763	>50.0	(300)
LiTaO_3	890	23.0	(720)
LiNbO_3	1470	300.0	

(a) 欲换算成基本 SI 单位 $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$, 可将表列的 P_s 数据除以 10^2 ; 欲换算成 CGS 单位 $\text{esu} \cdot \text{cm}^{-2}$, 则乘以 3×10^3 。完整的数据请见 E. O. Subbarao, *Ferroelectrics* **5**, 267 (1973)。

(b) 三甘氨酸的硫酸盐和硒酸盐。

在 KH_2PO_4 及其有关的化合物中, 每一个四面体的 $[\text{PO}_2(\text{OH})_2]^-$ 原子团借助氢键与邻近的 $[\text{PO}_2(\text{OH})_2]^-$ 原子团相连; 在转变温度以下, 所有短的 O—H 键都排列在 PO_4 单元的同侧, 适当地施加一个电场, 可以使氢键的极化作用转向, 如下图所示:



从上表可以看出, 在提高这类化合物的转变温度方面, 用氘替代氢会产生明显效果; 这是由量子力学效应造成的, 这种效应涉及到氢的 de Broglie 波长与质量的关系。其它氢键铁电体的例子有 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$, $\text{Ag}_3\text{H}_3\text{IO}_6$, $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。Rochelle 盐不同寻常, 它有较高和较低的两个临界温度, 在这两个温度之间该化合物才是铁电性的。

人们还知道存在着与反铁电性质密切相关的现象, 在这种现象里, 固有偶极矩是有序的自身抵消的排列(在一定的转变温度以下); 氢键也与几种这类铵盐的有序化机理有关, 例如, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 在 148 K 以下, $(\text{NH}_4)\text{D}_2\text{PO}_4$ 在 242 K 以下, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$ 在 216 K 以下, $(\text{NH}_4)\text{D}_2\text{AsO}_4$ 在 304 K 以下, $(\text{NH}_4)_3\text{H}_3\text{IO}_6$ 在 254 K 以下都如此。正如铁电性一样, 反铁电性也会通过钙钛型结构中的位移作用而升高, 典型的例子及它们的转变温度为:

PbZrO_3	PbHfO_3	NaNbO_3	WO_3
506 K	488 K	793, 911 K	1010 K

铁电物质有许多实际应用: 它们因具有很大的电容量而用作微型陶瓷电容器, 它们的电-光特性使其能控制和折射激光束。自身极化强度与温度的关系产生一种强的热电效应, 这种效应可用于热探测或红外探测。它们的许多应用在于所有的铁电物质还具有压电性这一事实。压电性是在外部机械作用下而获得(或改变)电极化强度 P 的性质; 或者相反, 是铁电体受到外加电场 E 作用而改变其大小(或形状)的性质。因此, 铁电物质作为传感器用于将

机械振动转变成电脉冲(反之亦然),广泛地应用在超声波发生器、扩音器及留声机的拾音器上;它们还用作频率控制器、滤波器、调制设备、倍频器以及在计算机线路中作转换器、计数器和其它的双稳定元件。更巧妙的是应用在延滞线路里:电信号借助于延滞线路按压电性能转变成声信号,声信号以声速通过压电杆,直到另一端才重新转变成(延迟了的)电信号。

应该注意,尽管铁电物质必定是压电物质,但逆命题并不适用。一种物质是压电物质的必要条件是它必须没有反对称中心。按照这个准则,在32个点群中只有20个满足压电性的要求。而对铁电性来说,还需要一个附加准则(具有单一的不等价方向),而且只有10个空间群满足这个附加条件。作为压电晶体而非铁电晶体的一个例子就是石英,这确实是个特别重要的例子,因为对振荡器的稳定化作用来说,石英的应用才有可能研制出极准确的钟(准确度在 $1/10^8$),也才能有整个近代化的无线电和电视广播,其中包括与飞机和车辆联络的可移动式无线电。

有关氢键本质的详细资料已经由振动光谱(红外振动光谱和 Raman 光谱)、质子核磁共振谱及衍射技术(X-射线衍射和中子衍射)得到。在振动光谱中,氢键 $A-H\cdots B$ 的存在可由下列现象说明:

- (i) $A-H$ 键的拉伸频率 ν 移到较低的波数处;
- (ii) $\nu(A-H)$ 的宽度与强度明显增加,常常增加10多倍;
- (iii) 弯曲模数 $\delta(A-H)$ 移到较高的波数处;
- (iv) 氢键的新的拉伸频率和弯曲模数本身有时出现在很低的波数处($20\sim 200\text{ cm}^{-1}$)。

这些现象中几乎多数与氢键的强度有关连,而且在氢键很强时这些现象格外明显。例如,对于分离的没有氢键的含氢原子团来说, $\nu(O-H)$ 通常出现在 $3500\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 附近,其宽度小于 10 cm^{-1} ;在有 $O-H\cdots O$ 键时, ν 反对称下降到约 $1700\sim 2000\text{ cm}^{-1}$,其宽度为几百 cm^{-1} ,而且强得多。对于 $F-H\cdots F$ 形式的氢键,也看到类似的现象: $\Delta\nu\approx 1500\sim 2000\text{ cm}^{-1}$,而且已发现移动较小的有 $N-H\cdots F(\Delta\nu\leq 1000\text{ cm}^{-1})$, $N-H\cdots O(\Delta\nu\leq 400\text{ cm}^{-1})$ 。

O—H—N($\Delta\nu \leq 100 \text{ cm}^{-1}$)等。在参考文献 22 中充分讨论了这些现象,其中包括溶剂、浓度、温度和压力的影响。值得注意的是,上述作用的大小要比按照氢键的简单静电理论所预期的大得多,这意味着电子的明显离域作用(共价),对较强的氢键来说尤其如此。

质子核磁共振谱在研究氢键体系时也显得十分有用。不出所料,可以观测得到明显的化学位移,也可以获得与氢键解离、质子交换倍数及其它弛豫过程有关的资料。化学位移总是出现在低场。某些发生在气相和液相之间的或用惰性溶剂稀释时典型的位移值列表如下:

化合物	CH ₄	C ₂ H ₆	CHCl ₃	HCN	NH ₃	PH ₃
δ/ppm	0	0	0.30	1.65	1.05	0.78
化合物	H ₂ O	H ₂ S	HF	HCl	HBr	HI
δ/ppm	4.58	1.50	6.65	2.05	1.78	3.55

通常用质子抗磁屏蔽的降低来解释(至少可以定性地解释)低场位移²⁶: A—H—B 键的形成往往将 H 拉向 B,并企图将 A—H 中的成键电子推向 A,因此使 H 周围的电子密度减少,并使 H 的抗磁屏蔽作用降低。由 B 产生的强电场阻止氢原子中的抗磁旋转,这就进一步使 H 的抗磁屏蔽作用降低。此外,还存在一种由 B 产生的磁性异向作用;如果 B 的主要对称轴指向氢键,这种作用将是正向的(高场位移),但是这种作用大概很小,因为所有位移总是低场的。

紫外光谱及可见光谱也受氢键影响,但是这些作用更难量化,而且比之红外及核磁共振应用得少多了。还发现,氢键的形成总是使 B 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁移到高频区(蓝移),频带在 $15000 \sim 35000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, $\Delta\nu$ 的值约为 $300 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。相反, B 上的

²⁶ J. A. Pople, W. G. Schneider, and H. J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Chap. 15, McGraw-Hill, New York, 1959.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁通常移到低频区(红移), 频带在 $30000 \sim 47000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内时, 位移在 -500 cm^{-1} 到 -2300 cm^{-1} 范围。对这些数据的详细解释还相当的复杂和含糊, 但请注意: 位移的大小近似地与许多氢键形成焓的大小相同 ($83.54 \text{ cm}^{-1}/\text{原子} \equiv 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

3.5.2 氢键对结构的影响^{27, 28}

许多化合物的晶体结构都受氢键作用的支配, 大量实例将在后面的几章中讨论。也许冰是一个典型的例子 (§ 14.2.2), 不过, $\text{B}(\text{OH})_3$ 的层状结构 (§ 6.8.1), 草酸及其它二羧酸的 α 形与 β 形之间的明显差别也值得注意(图 3.5)。使 KH_2PO_4 及其它晶体产生铁电现象的较错综复杂的形变已经讨论过 (§ 3.5.1)。氟原子之间的氢键使得晶体氟化氢中形成无限长的锯齿形链 $\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}$ ($\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}$ 长为 249 pm , 夹角 HFH 为 120.1°)。同样, NH_4HF_2 的晶体结构完全由氢键决定, 每个氮原子为八个氟原子包围, 其中四个氟原子与氮相距 280 pm 呈四面体排布, 这是由于形成 $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$ 键造成的, 另四个氟原子则相距较远(约 310 pm); 这两类氟原子本身受 $\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}$ 相互作用而成对地键合(相距 232 pm)。叠氮化铵 NH_4N_3 与 NH_4HF_2 有同样的结构, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ 为 298 pm 。氢键也使 NH_4F 的晶体结构不同于其它的铵(和碱金属)的卤化物: NH_4Cl , NH_4Br 和 NH_4I 都具有低温的 CsCl 型结构和高温的 NaCl 型结构, 而 NH_4F 采取硫化锌型(ZnS)结构, 在这种结构里, 每个 NH_4^+ 被四个 F^- 成四面体包围, 形成四个长为 271 pm 的 $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$ 键。这与正常冰的结构非常相似。某些晶体中存在的

²⁷ L. Paulino, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Chap. 13, Cornell University Press, Ithaca, 1960.

²⁸ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th ed., Oxford University Press, Oxford, 1975.

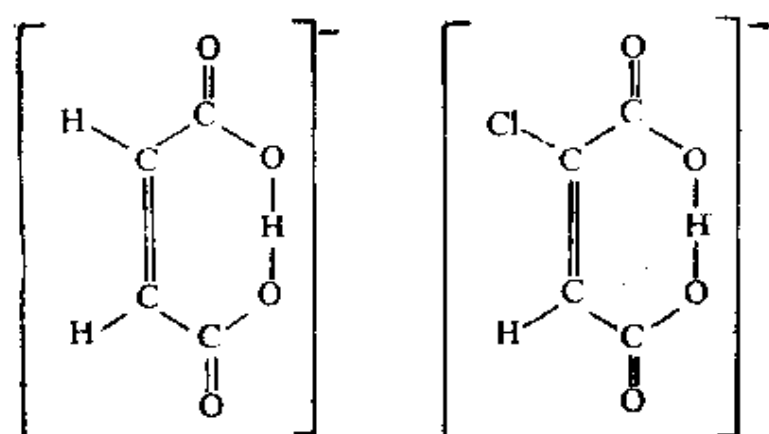
A—H—B 键长度的典型值列于表 3.7。

表 3.7 典型氢键的长度^{23, 28}

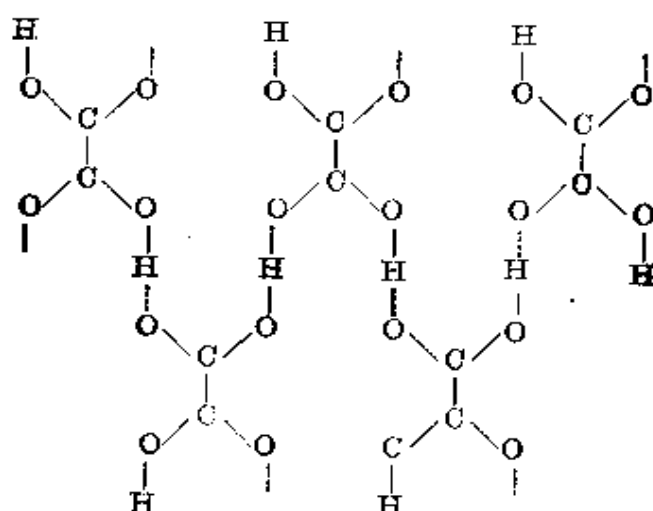
氢 键	键长/pm	Σ /pm ^(a)	实 例
F—H—F	226	(270)	NaHF ₂ , KHF ₂
F—H—F	245~249	(270)	KH ₄ F ₆ , HF
O—H—F	265~272	(275)	CuF ₂ ·2H ₂ O, FeSiF ₆ ·6H ₂ O
O—H—Cl	292~318	(320)	HCl·H ₂ O, (NH ₃ OH)Cl, CuCl ₂ ·2H ₂ O
O—H—Br	304	(335)	Cs ₃ Br ₃ (H ₃ O) (HBr ₂)
O—H—O	240~250	(280)	丁二腈镍, 顺二烯二酸氢钾, HCrO ₂ , Na ₂ H(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O
O—H—O	248~290	(280)	KH ₂ PO ₄ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , KH ₂ AsO ₄ , AlOOH, α -HIO ₃ , 以及许多水合金属硫酸盐和硝酸盐
O—H—S	320~	(325)	MgS ₂ O ₃ ·6H ₂ O
O—H—N	268~279	(290)	N ₂ H ₄ ·4MeOH, N ₂ H ₄ ·H ₂ O
N—H—F	262~282	(285)	NH ₄ F, N ₂ H ₆ F ₂
N—H—Cl	300~320	(330)	Me ₃ NHCl, Me ₂ NH ₂ Cl, (NH ₃ OH)Cl
N—H—I	346	(365)	Me ₃ NHI
N—H—O	281~304	(290)	HSO ₃ NH ₂ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , NH ₄ OOCH, CO(NH ₂) ₂
N—H—N	294~315	(300)	NH ₄ N ₃ , NCNO(NH ₂) ₂ (即双氰胺)
P—H—I	424	(405)	PH ₄ I

(a) $\Sigma = A$ 和 B 的 van der Waals 半径之和 (以 pm 为单位) (忽略了 H 具有的半径值约 120 pm); 所用数据: F 为 135 pm, Cl 为 180 pm, Br 为 195 pm, I 为 215 pm, O 为 140 pm, S 为 185 pm, N 为 150 pm, P 为 190 pm。

在含有氢键的结晶化合物中, 氢原子的确切位置在实验上和理论上都引起了人们很大的兴趣。在基本上可能是对称氢键的情况下, 经常很难判断质子是在唯一的势能最小值附近以很大的振幅振动, 还是以较小的振幅在两个接近的位置之间无规则地 (统计地看) 振动, 因为这两个位置之间的势能垒很小。^{23, 23a} 现在似乎已经完全确认了在 NaHF₂ 和 KHF₂ 中 F—H—F 键是对称的, 在 HCrO₂ 中 O—H—O 键也是对称的。其它的对称氢键例子是顺丁烯二酸氢钾及其一氯衍生物中的分子内氢键。

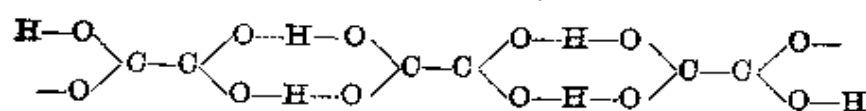


氢键的其它大量例子将在后面几章中还会遇到。



两种情况下的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 键长均为 265 pm

α 形: 容易解理的层状结构(氢键保持不动)



β 形: 长链形成的晶体, 可分割成平行于链的条带

图 8.5 两种形式草酸 $(-\text{CO}_2\text{H})_2$ 的示意图

总之, 我们可以发现, 氢键通过连结原子或原子团组成较大的结构单元而影响晶体结构。这些结构单元可能是:

有限原子团: HF_2^- , $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的

$[\text{O}_2\text{CO}-\text{H}\cdots\text{OOC}_2]^{3-}$, 羧酸的二聚物等;

无限长的链: HF , HCN , HCO_3^- , HSO_4^- 等;

无限大的层: $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$, $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$, H_2SO_4 等;

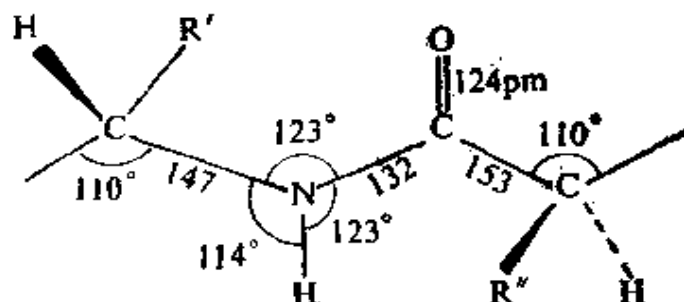
三维的网络: NH_4F , H_2O , H_2O_2 , $\text{Te}(\text{OH})_6$, KH_2PO_4 中的 H_2PO_4^- 等。

氢键还强烈地影响蛋白质分子中多肽链及相互缠绕的多核甾酸链的形态和精细结构, 这些相互缠绕的多核甾酸链形成核酸的双螺旋线结构(见下列专题资料)。

蛋白质及核酸中的氢键

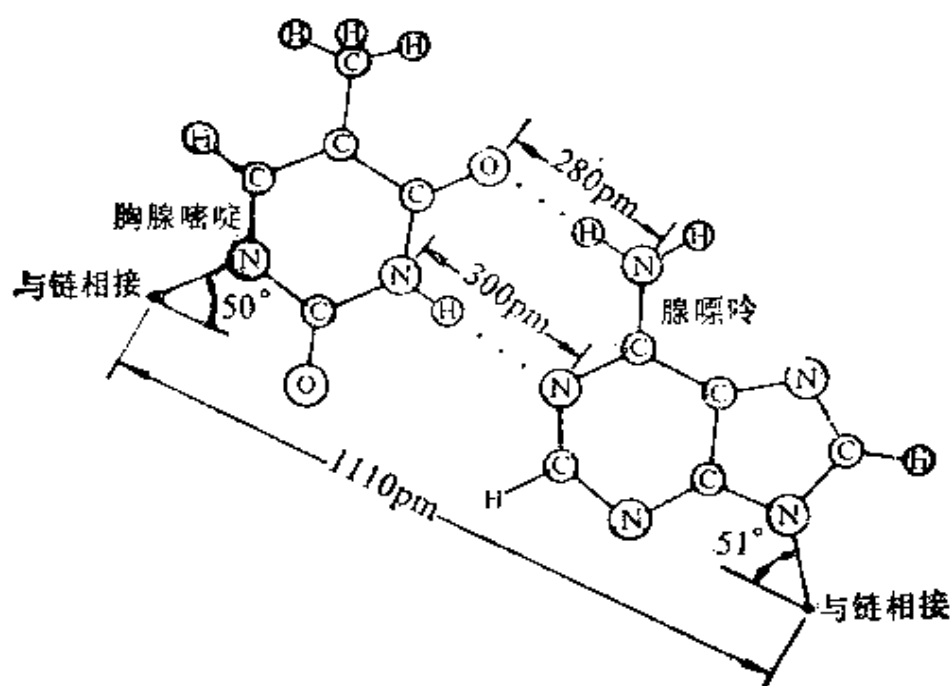
(见参考文献 27 中的 498~500 页)

蛋白质是由下列型式的多肽链构成的:

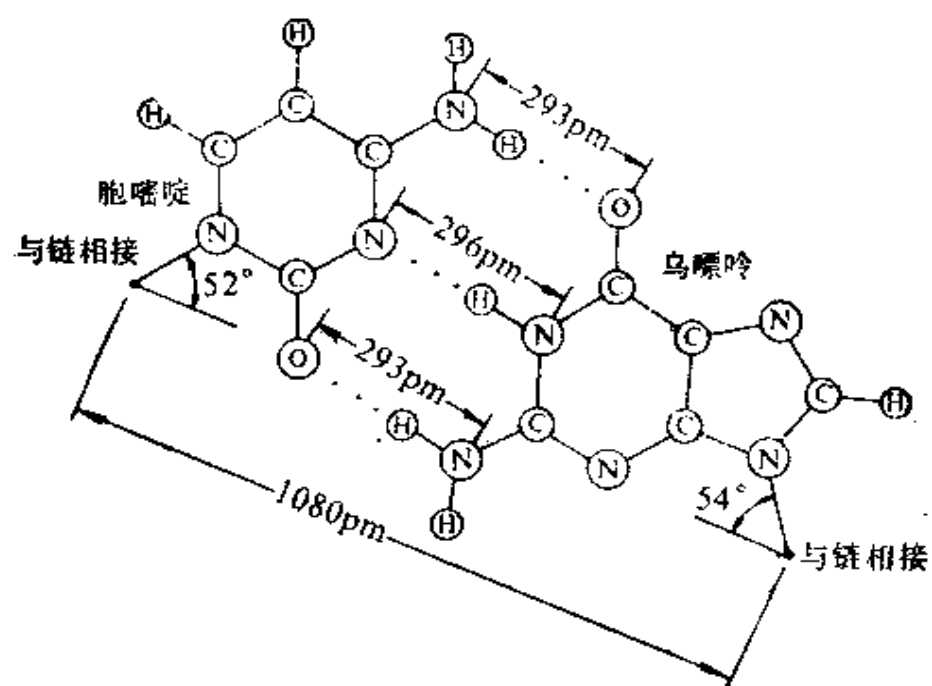


这些多肽链以精确的方式、绕其盘绕方式在很大程度上由长为 279 ± 12 pm 的氢键 $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ 确定, 而氢键的长度取决于多肽链所含有的氨基酸残基。每个酰胺基通过这样一个氢键连到第三个酰胺基上, 沿酰胺基链的两个方向上进行这种连接, 结果形成螺距(每圈螺旋线的总升高值)约为 538 pm 的 α -螺旋体, 相当于每圈有 3.60 个氨基酸残基。这些螺旋链可以依次展开并同邻近的链组成氢键, 或者形成平行链的皱折层(重复距离为 650 pm), 或者形成反平行链的皱折层(重复距离为 700 pm)。

核酸也是由氢键的作用, 控制活生物体细胞中蛋白质合成, 并通过基因传递信息。核酸的结构包括两个缠绕成双螺旋体的多核甾酸链。这样两个链结构中的互补作用是由于一个链上的嘧啶(胸腺嘧啶或胞嘧啶)残基与另一个链上的嘌呤(腺嘌呤或鸟嘌呤)残基之间形成氢键造成的, 如下图说明的那样。然而, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ 和 $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ 键在具体情况下如何准确的排列还不太清楚。这些基本设想的卓越成果导致生物化学中基础研究的蓬勃开展。



(a)



(b)

3.5.3 氢键的强度及其理论说明

测量某一温度范围内氢键体系的性质可以得到氢键形成的 ΔG , ΔH 和 ΔS 的实验值, 近年来, 这些数据又由日益可靠的量子力学从头计算法进行了补充²⁹。一些氢键偶在气相中的解离焓的典型值如下:

A—H...B	HSH...SH ₂	NCH...NCH
$\Delta H_{298}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	7	16
A—H...B	H ₂ NH...NH ₃	MeOH...OHMe
$\Delta H_{298}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	17	19
A—H...B	HOH...OH ₂	FH...FH
$\Delta H_{298}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	22	29
A—H...B	ClH...OMe ₂	HOH...Cl
$\Delta H_{298}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	30	55
A—H...B	HCONH ₂ ...OCHNH ₂	HCOOH...OCHOH
$\Delta H_{298}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	59	59
A—H...B	HOH...F	H ₂ OH ⁺ ...OH ₂
$\Delta H_{298}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	98	151

这些数据的误差在 $\pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $\pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间变化。通常, 能量 $< 25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的氢键属于弱氢键; 在 $25 \sim 35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内的为中等氢键; $\Delta H > 35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的为强氢键。直到最近才认为最强的氢键是二氟化氢离子 $[\text{F}—\text{H}—\text{F}]^-$ 中的氢键; 这很难用实验确定, 已报道的数值在 $150 \sim 250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内。在这种情况下, 理论计算可能比实验值更准确, 其理论计算值估计在 $217 \sim 234 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内。现在看来, 甲酸与氟离子间的氢键

²⁹ P. A. Krollman. Hydrogen bonding and donor acceptor electronic interactions, Chap. 3 in H. F. Schaeffer (ed.), *Applications of Electronic Structure Theory*. Plenum Press, New York, 1977.

$[\text{HCO}_2\text{H}\cdots\text{F}]^-$ 更强(约比 HF_2^- 的强 $30\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 其氢键解离能的计算值为 $250\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而按同样的基本原理计算 HF_2^- 的值为 $220\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。³⁰

早期讨论氢键性质时常常采用静电学方法, 以便回避在氢的共价数大于一上纠缠。确实, 这样的计算值可以与实验的氢键键能和偶极矩相符, 但这并不是一种特别严格的研究, 因为在分配电荷时参数可以变动。无论如何, 纯静电理论不能解释氢键的拉伸振动强度 $\nu(\text{A}-\text{H})$ 的显著增加, 或者不能说明弯曲模数强度 $\delta(\text{A}-\text{H})$ 的降低。更为严重的是, 这样一种理论不能解释氢键的强度和本底偶极矩之间彼此没有联系, 无法解释电子跃迁中的频率位移。也无法预料非直线形 $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ 键的存在, 然而已知大量的例子是 AHB 角在 $150^\circ\sim 180^\circ$ 范围内³⁰。

按共价键描述氢键时则将整个成键波函数设想成五个部分³¹, 但现在认为这些仅仅是与真实波函数近似的一种计算方法。它也用微扰理论, 并且将总的键能分成五部分: (1) 分子中固定原子核与分散电子之间相互作用的静电能; (2) 同向自旋电子之间的 Pauli 交换排斥能; (3) 由于一个分子的可极化电荷云与另一个分子的固有多极之间吸引所产生的极化能; (4) 量子力学电荷转移能; (5) 由于第二级诱导偶极与诱导偶极吸引而产生的色散能。结果表明静电效应起主要作用, 对弱键尤其如此, 但是共价效应的重要性随键的强度增大而增加。也可以将最近由自洽场分子轨道(SCF-MO)从头计算所得到的键能按这种方法分配³¹。例如, 在水的二聚体 $\text{HOH}\cdots\text{OH}_2$ 的一种特殊计算中, 上面列举的五个能量项的计算结果是: $E_{\text{静电}}$ 为 $-26.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, E_{Pauli} 为 $+18\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

³⁰ J. Emsley, O. P. A. Hoyte, and R. E. Overill, The strongest H bond, *JCS Chem Comm* 1977, 225.

³¹ H. Uneyama and K. Morokuma, The origin of hydrogen bonding: an energy decomposition study, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1316—32 (1977).

$E_{\text{极化}}$ 为 $-2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{\text{电荷转移}}$ 为 $-7.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{\text{色散}}$ 为 $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。还有一种耦合作用能 $E_{\text{最大}}$ 为 $-0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 从而使得总吸引能为 $\Delta E_{\text{总}} = E_{\text{双聚体}} - E_{\text{单体}} = -18.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。为了计算本节前面列出的焓变 ΔH_{298} , 还需要考虑膨胀功和各种光谱的自由度:

$$\Delta H_{298} = E_0 + \Delta(pV) + \Delta E_{\text{跃迁}} + \Delta E_{\text{振动}} + \Delta E_{\text{转动}}$$

这样的计算也能说明氢键的形成在相互作用组分中对电子精细分布的影响。普遍认为, 与分离的物种 XAH , BY 相比, 在体系 $\text{X}-\text{A}-\text{H} \cdots \text{B}-\text{Y}$ 中 X , A 和 B 净得到电子密度, 而 H 和 Y 净失去电子。在中等强度的氢键 ($20 \sim 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 里, 从 BY 到 XAH 还有少量的电荷转移(约 0.05 个电子)。实际上在所有的电中性二聚体里, $\text{A}-\text{H}$ 键长因形成氢键而增加很小 ($< 5 \text{ pm}$), 迄今为止在理论上研究的一个例外是 $\text{ClH} \cdots \text{NH}_3$, 此时氢键中质子的位置处在完全转移给 NH_3 与完全固定在 HCl 上这两者之间一半的地方。

由以上讨论可以得出, 氢键可以看成是三中心四电子键 ($3c-4e$) $\text{A}-\text{H} \cdots \text{B}$ 。其中所含的两对电子, 一对是 $\text{A}-\text{H}$ 中的成键

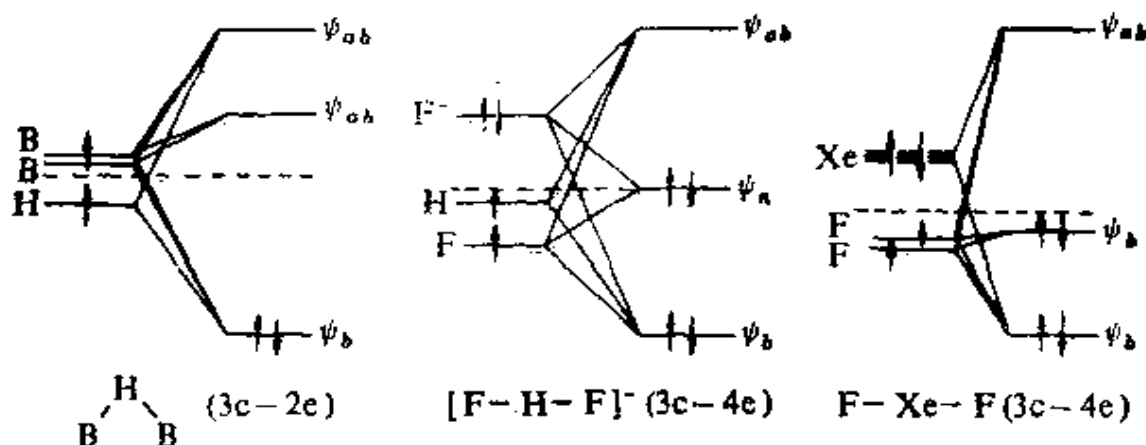


图 3.6 不同类型三中心键的能级示意图

[$\text{B}-\text{H}-\text{B}$ (“电子不足”) 键是非直线形的; $\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$ (“电子过剩”) 键是直线形的; $\text{A}-\text{H} \cdots \text{B}$ 氢键既可以是直线形又可以是非直线形的, 这取决于其化合物。]

电子对,一对是B上的孤电子对。成键时电荷分离程度取决于质子授体原子A和Lewis碱B的性质。这种三中心键体系与常用以描述硼烷、多卤化物及氙的化合物的三中心键之间的关系特别具有启发性,现详细绘于图3.6上。还知道许多例子是氢作为一种桥而处在二元氢化物 and 更复杂氢化物的金属元素之间,其中若干例子将在下节研究元素氢化物的一般问题时讨论。

3.6 元素的氢化物^{32~34}

氢与许多元素化合形成二元氢化物 MH_x (或 M_mH_n)。除了稀有气体(可能还有铟和铊)以外,所有主族元素都可以形成氢化物,已经研究过的镧系及锕系元素都如此。在过渡元素中,较大电正性元素,特别是Sc, Y, La, Ac, Ti, Zr, Hf一直到较小电正性元素V, Nb, Ta, Cr, Cu和Zn也可以形成氢化物。其它过渡元素的氢化物或者不存在,或者很少被人描述过,但是钪却是个引人注目的例外,同其它任何金属氢化物体系相比,人们对此做了更多的研究³⁵。上述情况总结在图3.7中,图中指出了已知氢化物的理想化学式,不过许多d区和f区元素的氢化物却形成一些组成各异的相。

通常将元素的二元氢化物按照其假想的成键性质分成不同的类型:离子型、金属型、共价型、多聚型和“中间型”或“边缘型”。但

³² K. M. Mackay, *Hydrogen Compounds of the Metallic Elements*, E. and F. N. Spon, London, 1966. 168pp.; *Hydrides, Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Chap. 2, Pergamon Press, Oxford, 1973.

³³ E. Wiberg and E. Amberger, *Hydrides of the Elements of Main Groups I~IV*, Elsevier, Amsterdam, 1971. 785 pp.

³⁴ W. M. Mueller J. P. Blackledge, and G. G. Libowitz (eds.), *Metal Hydrides*. Academic Press, New York, 1968, 791 pp.

³⁵ F. A. Lewis, *The Palladium Hydrogen System*, Academic Press, London, 1967, 178 pp.

H ₂		He																	
LiH	BeH ₂																		
NaH	MgH ₂																		
KH	CaH ₂	ScH ₂	TiH ₂	VH VH ₂	CrH	Mn	Fe	Co	(NiH)	CuH	ZnH ₂	GaH ₃	Ge _m H _{2m+2} m=1~5(+)	AsH ₃	SeH ₂	BrH	Kr		
RbH	SrH ₂	YH ₂ YH ₃	ZrH ₂	NbH NbH ₂	Mo	Tc	Ru	Rh	PdH ₂	Ag	(CdH ₂) ?	(InH ₂) ?	SnH ₄ Sn ₂ H ₆	SbH ₃	TeH ₂	IH	Xe		
CsH	BaH ₂	LaH ₂ LaH ₃	HfH ₂	TaH	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	(HgH ₂) ?	(TlH ₂) ?	PbH ₄	BiH ₃	(PoH ₂) ?	AtH	Rn		
Fr	Ra	AcH ₂																	
			CeH ₂ CeH ₃	PrH ₂ PrH ₃	NdH ₂ NdH ₃	Pm	SmH ₂ SmH ₃	GdH ₂ GdH ₃	TbH ₂ TbH ₃	DyH ₂ DyH ₃	HoH ₂ HoH ₃	ErH ₂ ErH ₃	TmH ₂ TmH ₃	YbH ₂ YbH _{2.5}	LuH ₂ LuH ₃				
			ThH ₂ Th ₄ H ₁₅	PaH ₃	UH ₃	NpH ₂ NpH ₃	PuH ₂ PuH ₃	AmH ₂ AmH ₃	CmH ₂	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

图 3.7 元素的氢化物

是,这样做并不能令人满意,因为在许多情况下,人们并不了解这些键的本质,而且这种分类方法使人模糊了一个重要的特点,即不同种类氢化物之间在性质上和键型上(?)存在着一种几乎连续渐变的情况。这种分类方法还多少会使人在含义上产生误解,以为各种键型是互不相容的,然而在许多情况下,似乎存在着一种以上的键型,这种情况不仅对氢化物是如此,而且对二元卤化物、氧化物、硫化物等也屡见不鲜。这足以提醒我们,各种化学键模型大体上只代表过于简化了的极限情况,而在大多数实际体系中,情况要复杂得多。例如,氧化物可以分成离子型的(MgO)、金属型的(TiO , ReO_3)、共价型的(CO_2)、多聚型的(SiO_2)或这些类型之间的中间型的,可是,任何一种相应的成键理论都会承认这种区分具有随意性,它们仅仅是强调分子轨道和电子群整个系统中的个别特点。

周期表中的 I, II 族金属与氢直接反应,形成符合化学计量比的白色结晶氢化物,其化学式分别为 MH 和 MH_2 。1916 年 G. N. Lewis 认识到这些化合物的类盐特性,认为它们含有氢阴离子 H^- 。此后不久(1920 年),K. Moers 指出,电解熔融 LiH (熔点为 692°C)可在阳极得到适量的氢;其它氢化物则常常在熔融之前分解。如所预料,离子键模型对每族较靠后的(较大的)元素来说最令人满意,而对于较小元素的 LiH , MgH_2 特别是 BeH_2 来说(最好用多聚共价桥键描述它),向共价键的递变更为明显。X-射线研究和中子衍射研究表明,碱金属氢化物采取立方 NaCl 结构 (§ 7.3.2),而 MgH_2 具有四方 TiO_2 (金红石型)结构 (§ 21.3.1), CaH_2 , SrH_2 和 BaH_2 则采取斜方 PbCl_2 结构 (§ 10.3.2)。对氢阴离子 H^- ($1s^2$)来说,由于单个质子周围的电子对很容易变形,故其半径随金属的性质而明显地改变。其典型数值如下,这些值可以与 $r(\text{F}^-)$ (近似为 133 pm)、 $r(\text{Cl}^-)$ (近似为 184 pm)作一比较。

化合物	MgH ₂	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	自由 (计算值)
$r(\text{H}^-)/\text{pm}$	130	137	143	152	154	153	208

在这些化合物里, M—M 的最短距离常比金属本身的小, 这一点毫不奇怪, 因为这是许多有明显电荷偏移化合物的共同特征。例如, 在金属钙中最短的 Ca—Ca 原子间距为 393 pm, 在 CaH₂ 中为 360 pm, 在 CaF₂ 中为 380 pm, 而在 CaO 中仅为 340 pm (为什么?)。

碱金属氢化物的热稳定性从锂到铯依次降低。例如, 当氢的可逆分解压达到 1.3 kPa 时, LiH 在温度约为 550°C, NaH 和 KH 的约为 210°C, RbH 和 CsH 的约为 170°C。碱土金属的相应值是: CaH₂ 的为 885°C, SrH₂ 的为 585°C, BaH₂ 的为 230°C, 然而对 MgH₂ 来说却仅为 85°C。氢化物的化学活性明显地取决于这类物质的纯度和状态, 不过从锂到铯、从钙到钡, 其化学活性增强, 而且 CaH₂ 的化学活性比 LiH 稍弱些。水与 CaH₂, LiH 反应可作为移动式的方便氢源, 但是水与 NaH 反应却比与钠本身的反应更为剧烈。RbH 和 CsH 实际上在干燥的空气中就自燃。

现在讨论下一族即钪族元素, 图 3.7 表明, Sc, Y, La, Ac 及大多数的镧系和锕系元素也形成符合化学计量比的有限氢化物 MH₂。在 EuH₂ (Eu^{II}: 4f⁷) 和 YbH₂ (Yb^{II}: 4f¹⁴) 的特殊情况下, 它们与 CaH₂ 具有相同的结构, 而且离子键模型可以合理地描述所观测到的性质; 但是, YbH₂ 可以吸收更多的氢达到近似为 YbH_{2.5} 的氢化物。其它氢化物则采取萤石 (CaF₂) 晶体结构 § 5.3.2), 多余的价电子不定域, 从而使它们具有明显的金属导电性。例如 LaH₂ 是深色的脆性化合物, 其电导率约为 10 Ω⁻¹·m⁻¹ (约为金属 La 的 1%)。进一步吸收氢就使电导率逐渐递减, 直到立方相 LaH₃ 时电导率小于 10⁻² Ω⁻¹·cm⁻¹ (与此对照, YH₃ 的电导率约为 3 × 10⁻⁵·cm⁻¹)。钪族的其它元素和镧

系、镧系元素都与此类似。

对这些性质及其它一些性质的解释还有热烈的争论, 已经有人提出了令人信服的理由, 说明在 d 区及 f 区元素的氢化物相中氢阴离子 H^- 和质子 H^+ 两者同时存在^{32,34}。这些异议再次强调了以设想的键型为根据的分类方法会带来一些问题, 而唯象学方法(它描述的是所观测到的性质)才是供讨论的较可靠的原始基础。因此, 一个相的离子性占优势既不能由晶体结构, 也不能由晶格能计算确切地推断出来, 因为许多金属合金也采取 NaCl 型或 CsCl 型结构(如 LaBi, β 黄铜), 众所周知, 焓的计算也不受键型的影响。

组成为 MH_3 的氢化物具有复杂的结构。有证据表明, 第三个氢在这种晶体中有时是个不太强的键。对于比较前面的(较大的)镧系元素 La, Ce, Pr 和 Nd 来说, 氢占据八面体的晶格结点。 LnH_3 具有立方 Li_3Bi 结构²⁸。对于 Y 和较小的镧系元素 Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 和 Lu, 以及锕系元素 Np, Pu 和 Am 来说, 它们采取六方 HoH_3 结构。这是一种相当复杂的结构, 它以 6 个 Ho 和 18 个 H 原子组成的扩展了的单元晶胞为基础³⁶。其理想结构具有六方密堆积 Ho 原子, 带有 12 个四面体配位的 H 原子和 6 个八面体配位的 H 原子; 不过, 为了给庞大的 Ho 原子腾出空间, 靠得较近的四面体 H 原子偶而稍微挪动一下, “八面体”氢原子向 Ho 原子平面移动得更大, 以致使这两个氢原子实际上处于 Ho 的平面内, 并成为三角形的 3-配位。因此, 晶体中的氢原子有三种类型: 变形的三角形、八面体形和四面体形。它们晶格结点上的氢原子分别有 14 个、11 个和 9 个近邻。对应地每个氢原子在 210 pm, 217 pm 或 224~229 pm 上有 3 个 Ho 为近邻; 每个

³⁶ M. Mamsmann and W. E. Wallace, The structure of HoD_3 , *J. de Physique*, **25**, 454~9 (1964)

Ho 有 11 个 H 为近邻, 其中 9 个在 210~229 pm 处, 2 个在稍远一点的 248 pm 处。3-配位的氢是最不常见的, 存在三配位氢的唯一其它氢化物是复杂立方物相的 Th_4H_{15} 。

铀形成两种氢化物, 其化学计量组成都为 UH_3 。普通的 β 型氢化物具有复杂的立方结构, 而且是在 200°C 以上制备时所形成的唯一形式。低于 200°C, 便开始出现稍微紧密一点的立方 α 型氢化物, 且其量逐渐增多。将这种 α 型氢化物加热到 250°C, 就可以转变成 β 型的。这两种形式的氢化物都具有铁磁性和金属性。由于铀的氢化物是细小的粉末, 而且极为活泼, 所以通常用作制备铀化合物的原料。它还用于提纯和回收氢气(或氙气)。

Ti, Zr 和 Hf 的氢化物的特点在于其组成和结构明显可变。在纯的时候, 有限相 MH_2 形成萤石结构(TiH_2)或体心四方晶结构(ZrH_2 , HfH_2 , ThH_2)的大块金属晶体, 但是, 还存在一些成分可变的、有几种 M-H 距离的复杂结构的缺氢相^{28, 32, 34}。这些相(及其它的以 Y, Ce 和 Nb 为基础的相)在最近几年里已得到广泛地研究, 这是由于它们可能用作缓冲器、反射器或高温防护成分, 还可能用作移动式的核反应堆。

其它具有中间性质或金属性质的氢化物是由 V, Nb 和 Ta 形成的; 但是, 它们的稳定性要比我们讨论过的那些氢化物小得多, 而且其组成范围很宽。铬也形成氢化物 CrH , 然而必须由电解法而不是由金属与氢直接反应来制备它。 CrH 具有反- NiAs 结构 (§ 13.3.1)。周期表中这一区域里的多数其它元素对氢几乎没有或根本没有亲合力, 这就导致了通常所说的“氢中断”。但有一个显著的例外就是钌-氢体系, 这将在 § 27.3.1 讨论。

后面主族元素的氢化物不存在什么分类问题, 因而最好在详细论述各种元素时再讨论。这些氢化物中, 许多虽然是共价分子型物质, 但正如已指出的那样 (§ 3.6), 有时它们可以通过氢键缔

合。成键作用在碳族里最盛行；硼的氢化物的复杂性也特别值得注意 (§ 6.4)。铝、镓、铟(和铊)的氢化物常常通过 $M-H-M$ 键延伸了这种缔合作用,但是,描述它们的特性和解释其详细结构却极为困难。

在后面的几章里将叙述并仔细讨论更重要的两类含氢化合物。一类是金属的氢配合物,其重要的例子有 $LiBH_4$, $NaBH_4$, $LiAlH_4$, $Al(BH_4)_3$ 等³⁷。另一类是氢原子作为单齿配体或双齿配体的过渡金属配合物^{38~41},这类化合物的数量正日益增多,往前可溯源至 20 世纪 30 年代 W. Hieber 发现 $[Fe(CO)_4H_2]$ 和 $[Co(CO)_4H]$ 的时候,而现在它们涉及到的结构类型之多十分惊人。氢原子的小的空间要求使得有可能合成一些高配位数的配合物如 $[ReH_9]^{2-}$,同时还知道有一些氢桥连的配合物,例如直线形的 $[Cr_2(CO)_{10}H]^-$ 和弯曲形的 $[W_2(CO)_9H(NO)]$ 。目前含氢配合物在均相催化中的作用也正引人瞩目。

³⁷ A. Hajos, *Complex Hydrides*, Elsevier, Amsterdam, 1979, 398pp.

³⁸ J. O. Green and M. L. H. Green, Transition metal hydride compounds, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, Chap. 48, Pergamon Press, Oxford, 1973.

³⁹ H. D. Kaesz and R. B. Saillant, Hydride complexes of transition metals, *Chem. Rev.* **72**, 231~81 (1972).

⁴⁰ A. P. Humphries and H. D. Kaesz, The hydrido-transition metal cluster complexes, *Progr. Inorg. Chem.* **25** 145~223 (1979).

⁴¹ G. L. Geoffroy, Photochemistry of transition metal hydride complexes, *Progr. Inorg. Chem.* **27**, 123~51 (1980).

第 4 章

锂、钠、钾、铷、铯及钫

4.1 导 论

碱金属是极活泼的一族元素。本族元素充分体现了第二章周期性分类所预示的同族元素的相似性及递变性。它们的物理性质及化学性质都很容易根据其简单的电子构型 ns^1 作出解释。正因为如此, 已经通过一系列的实验和理论工作对它们进行了广泛的研究。钠和钾的化合物自古代起就已为人所知, 这两种元素都是生物生存的要素, 它们还是贸易、商业及化学工业的重要物质。锂在上世纪初才首次确认它是一种独立元素, 然而, 直到约 30 年前人们才认识到它在工业上的重要作用。铷和铯有重大的理论意义, 但至今很少有什么工业应用。钫, 这种难以捉摸的 87 号元素, 由于其放射性半衰期非常短, 在自然界只能瞬时存在, 因而迟至 1939 年才被发现。

4.2 碱金属元素

4.2.1 发现与分离

Humphry Davy 在 29 岁那年(1807 年), 通过电解熔融苛性钾(KOH)分离出金属钾的惊人成就早已为人熟知, 无须赘述¹。几天之后, 他又由熔融的苛性钠同样地得到了熔融的钠珠。由于这些新

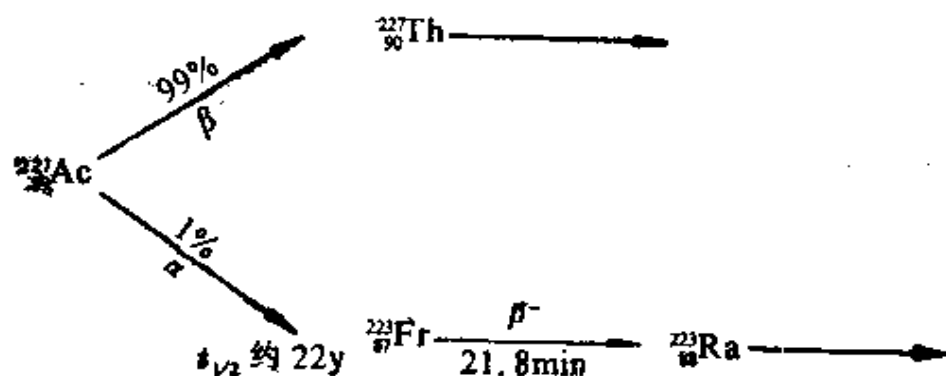
¹ M. E. Weeks, *Discovery of the Elements*, Journal of Chemical Education, Easton, 6th edn., 1956, 910 pp.

元素的反应活性极强，所以比较早期用水溶液做的这种制备实验都未能成功。Davy 给这些元素所起的名字就反映了它们的来源。

锂于 1817 年被 J. A. Arfvedson (当时他作为一名年青的助手正在 J. J. Berzelius 实验室工作) 辨认出是一种新的碱金属元素。他指出，锂的化合物跟钾和钠的化合物相似，但是锂的碳酸盐和氢氧化物在水中的溶解度却小得多。锂首先是从层状硅酸盐矿透锂长石 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 中分离出来的。Arfvedson 还指出，锂还存在于辉石硅酸盐矿锂辉石 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 及组成近似为 $\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{21}(\text{OH}, \text{F})_3$ 的锂云母中。他取名锂 (其希腊文为 $\lambda\tau\theta\omicron\varsigma$, 即石头), 使其与 Davy 命名的钠和钾源自植物形成对比。1818 年, Davy 通过电解熔融 Li_2O 而游离出金属锂。

在 R. W. Bursen 和 G. R. Kirchhoff 于 1860 年从矿泉水中发现铯以后仅几个月, 他们又于 1861 年发现了作为锂云母次要组分的铷。这两种元素都是用 Bursen 和 Kirchhoff 在前一年 (1859 年) 发明的分光镜首先发现的; 因此, 这两种元素都根据其光谱中最明显谱线的颜色而命名 (铷的拉丁文为 rubidus, 即深红色; 铯的拉丁文为 caesius, 即天蓝色)。

钍是由 Margueritte Perey 精细的放射化学工作而于 1939 年首先被发现的, Perey 为了纪念她的祖国 (法国) 而将这种元素命名为钍。钍在自然界中仅以微痕量存在, 它是 ^{235}U 系中的 ^{227}Ac 经过一个稀有的 (1%) 衰变分支产生的:



钫在地球上的丰度据估计为 2×10^{-18} ppm, 这相当于在表面 1 km 深的地壳内其总量仅为 15 g。由核反应也产生钫的其它同位素, 但是, 它们的半衰期都比 ^{227}Fr 的短, ^{227}Fr 通过高能 β^- 辐射而发生衰变的半衰期为 $t_{1/2} = 21.8 \text{ min}$ 。由于这种强烈的放射性, 所以只能用痕量的钫进行研究。

4.2.2 地球上的丰度及分布

尽管锂、钠和钾有其化学上的相似性, 然而它们的存在并不是紧密联系在一起, 这主要是由于它们离子的大小不同(见表 4.1)。锂常常存在于铁镁矿里, 它在其中部分地替代了镁。在地表岩石中, 按重量计算锂约占 18 ppm, 这反映出锂在宇宙中的丰度比较低(第一章)。锂的丰度接近镓 (19 ppm) 和铋 (20 ppm)。锂辉石 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 是工业上最重要的锂矿, 大的矿层存在于美国、加拿大、巴西、阿根廷、苏联、西班牙和刚果。锂及其化合物的工业应用以专题资料介绍如下。

锂及其化合物

过去 20 年里, 锂由小量的特殊商品到成千吨工业生产的惊人转变, 是由于其化合物具备很多颇有价值的性质。目前约有 34 种锂化合物可大量买到, 同样数目的化合物也可以以试验量或研究量获得。锂在工业上的最大用途是制造硬脂酸锂, 后者是使油转变成各种润滑脂的增稠剂和胶凝剂。这些“万能的”润滑脂集高抗水性、良好的耐低温性 (-20°C) 和极强的高温稳定性 ($>150^\circ\text{C}$) 于一身; 它们很容易由 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和动物脂肪或其它天然脂肪制取, 在美国, 它们已经占汽车润滑脂总销售量的近一半。

碳酸锂在搪瓷配方里用作助熔剂, 也用于特种硬质玻璃生产(替代较大的钠离子)。为此, 锂既可以渗合在玻璃里, 也可以将先形成的钠玻璃沉浸在含有锂离子的熔盐浴槽里, 以实现表面阳离子交换。在其它方面, 碳酸锂近年来在粗铝生产中的应用急剧增加, 原因在于它可以降低电解池内物质的熔点, 并允许较大的电流通过, 从而使生产能力扩大 7~10%; 还可使麻烦物质

氟的散发量减少约 25~50%, 并明显降低生产成本。据估计, 1977 年碳酸锂的世界产量超过 5 万吨, 主要产区在美国和苏联。

1920 年锂首先在工业上用来与铅作成合金, 以制造硬质轴承, 现在它用于生产航空工程所需的高强度、低密度的各种铝合金。锂和镁可以形成极硬的低密度合金, 这种合金(即 LA 141, 密度为 $1.35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 含 14% 的 Li, 1% 的 Al 及 85% 的 Mg)用于制造防弹钢板和宇航器部件。其它金属工艺方面的应用是铝质汽车部件焊接时以 LiCl 作为宝贵的助熔剂。

在密闭环境, 如宇宙飞船密封舱(质量轻)和潜水艇中, LiOH 用于吸收 CO_2 。在军事、气象及其它方面, LiH 用于产生氢气。LiD 在热核武器及其研究方面的应用已经在前面叙述过 (§ 1.5.2)。同样, LiAlH_4 , Li/NH_3 及有机锂试剂在合成有机化学中的重要应用也是众所周知的, 不过这些用量总共仅占锂产量的很小比例。其它的一些特殊用途还包括对铁电材料如 LiTaO_3 (用于调节激光束, 见 § 3.5.1) 需求的增长, 以及在 X-射线计量测量中热致发光材料 LiF 应用的增加。

或许, 最令人兴奋的新应用之一是 1949 年的发现, 每日小剂量 (1~2 g) 口服 Li_2CO_3 可以为狂郁精神病提供有效治疗。虽然其作用方式还不甚了解, 但没有出现不良的副作用。药量使血液中的锂维持在大约 $1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的水平, 由于 Li 在化学上与 Na/K, Mg/Ca 这两对元素有关系, 所以它的作用可能与锂对钠-钾平衡及(或)镁-钙平衡的影响有关。

展望未来, Li/ FeS_2 蓄电池将会成为富有生命力的额定电流储能系统, 以及作为电车的无噪声污染的安静能源。这种蓄电池与常规的铅-酸蓄电池类似, 有固体电极 (Li/Si 合金作负极, FeS_2 作正极) 和液体电解质 (400°C 熔融的 LiCl/KCl)。其它已达到试制阶段的蓄电池系统还有 Li/S 电池和 Na/S 电池 (见 § 15.2.1)。

钠的丰度为 22700 ppm (2.27%), 它是地壳岩石中第七种最丰富的元素, 也是 Al, Fe, Ca 和 Mg 之后第五种最丰富的金属。钾的丰度为 18 400 ppm, 是钠之后的最丰富的元素。以相当纯的形式存在着大量沉积的钠盐和钾盐, 这是由于古海蒸发的结果, 这一过程现在仍在盐湖(位于美国犹他州)、死海和其它地方继续进行着(图 4.1)。钠存在的形式有岩盐 (NaCl)、碳酸盐(天然碱)、硝

酸盐(硝石)、硫酸盐(芒硝)、硼酸盐(硼砂、斜方硼砂)等。在天然的海洋和海水中有无限的 NaCl 资源(约 $30 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)^①。 NaCl 在重化学工业中极其重要的作用可用下述专题资料来说明。

食盐的生产和利用^{2~6}

无机化学工业中使用的 NaCl 比其它任何原料都多,只有磷酸盐矿与它接近,世界上对这两种原料的年消耗量都超过 1.5 亿万吨。 NaCl 产量中占统治地位的是欧洲(39%)、北美洲(34%)和亚洲(20%),而南美洲和大洋洲仅各占 3%,非洲占 1%。按各国分配的情况如图 A 所示。

岩盐常以厚达几百米的含 90% 以上 NaCl 的巨大地下矿层存在。柴郡盐田(它是英国 NaCl 的主要资源)就很典型,占地 $60 \text{ km} \times 24 \text{ km}$,厚约 400 m,仅这个盐田储量就相当于 10^{11} 吨以上。类似的矿层还出现在美国新墨西哥州的卡尔斯巴德附近、加拿大萨斯喀彻温省及许多别的地方(见图 4.1)。由于产地及所产盐的用途不同,生产方法也各不相同。例如在英国,82% 是以盐水提取出来,直接用于化学工业;18% 作为岩盐开采出来,用在公路上;不到 1% 是通过暴晒蒸发得到的。美国的相应资料如图 B 所示。

① 据计算,全世界海洋里含的 NaCl 相当于 1900 万立方千米岩盐(即比海平面以上的北美洲大陆的总积还大 50%)。换言之,将它做成一千米见方的棱柱,其长度为地球到月球距离的 47 倍。还请注意,尽管钠和钾在地壳岩石中的丰度几乎相同,但在海洋里钠的丰度约为钾的 30 倍。这一方面是由于具有较大阴离子的钾盐比钠盐难溶,另一方面是因为钾与土壤里的复杂硅酸盐、铝硅酸盐结合得更牢(在粘土里发生离子交换)。此外,从岩石里浸出的钾优先被植物吸收利用,而钠能够继续进入海洋。钾是植物生长的基本元素,野生植物的生长常常受到钾供应量的制约。

² L. F. Haber, *The Chemical Industry during the Nineteenth Century*, Oxford University Press, Oxford, 1958, 292 pp.

³ T. K. Derry and T. I. Williams, *A Short History of Chemical Technology*, Oxford University Press, Oxford, 1960, 782 pp.

⁴ A. J. G. Notholt and D. E. Highley, *Salt*, Mineral Dossier No. 7 of the Mineral Resources Consultative Committee, HMSO, London 1973, 36 pp.

⁵ US Department of the Interior, Bureau of Mines, *Minerals Yearbook 1977*, Vol. 1, *Salt*, pp. 785~96(1980).

⁶ G. A. Cook, *Survey of Modern Industrial Chemistry*, Ann Arbor, London, 1975, 297pp.

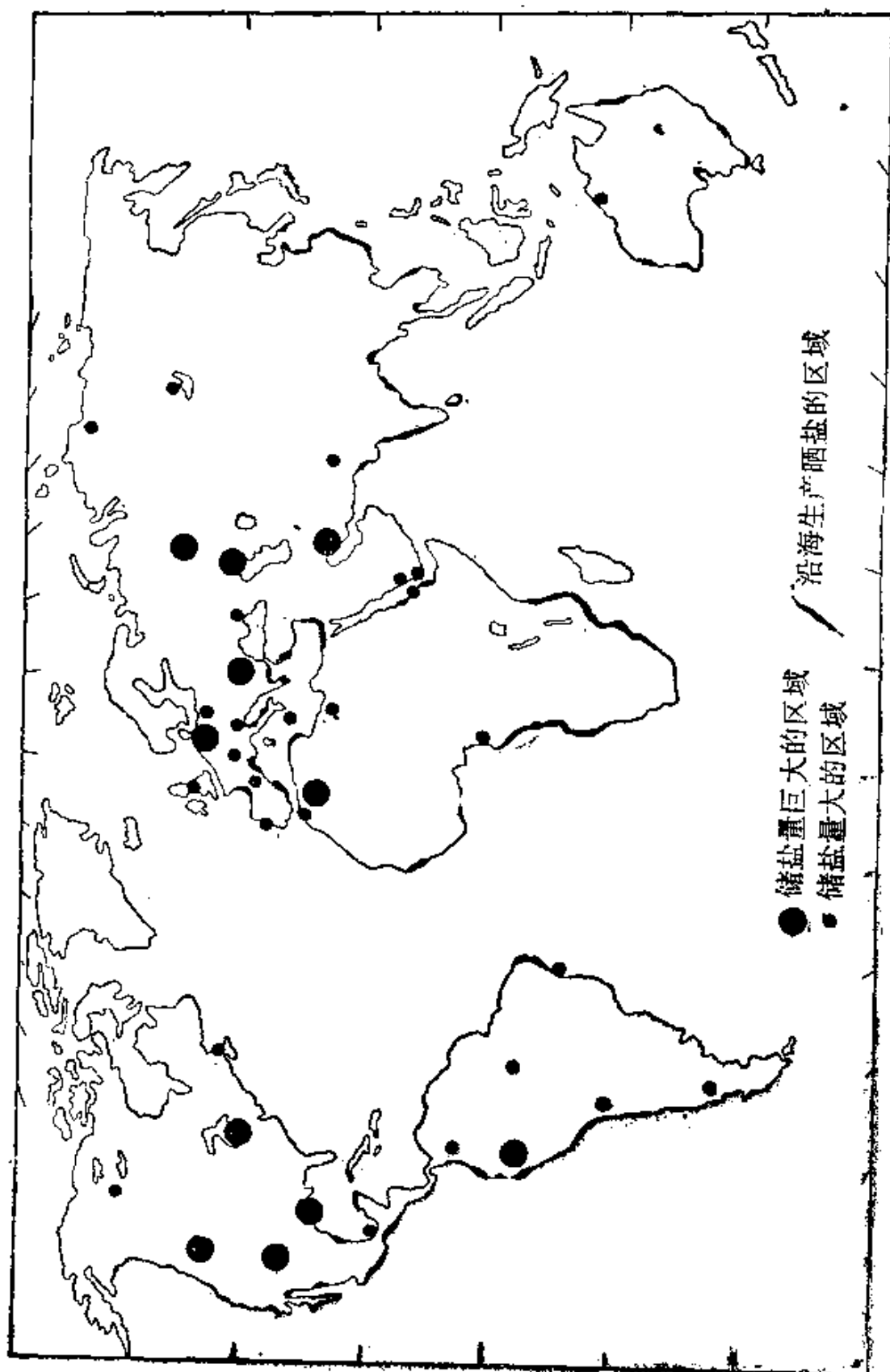


图 4.1 世界上主要储盐区的分布

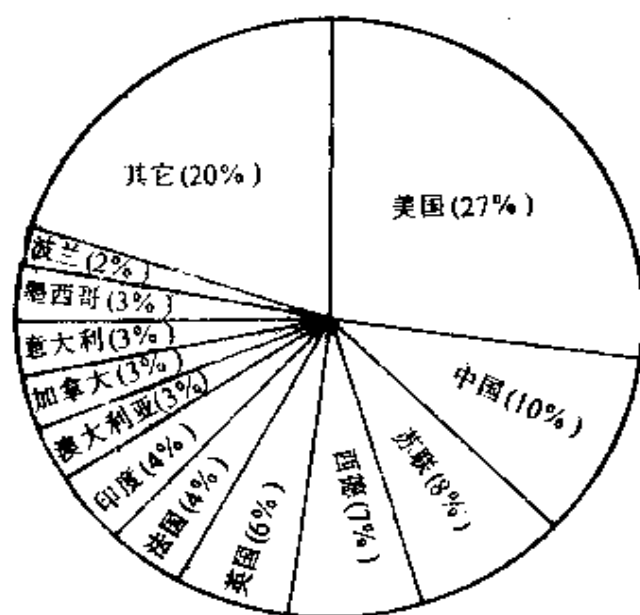


图 A 世界上各国的食盐产量

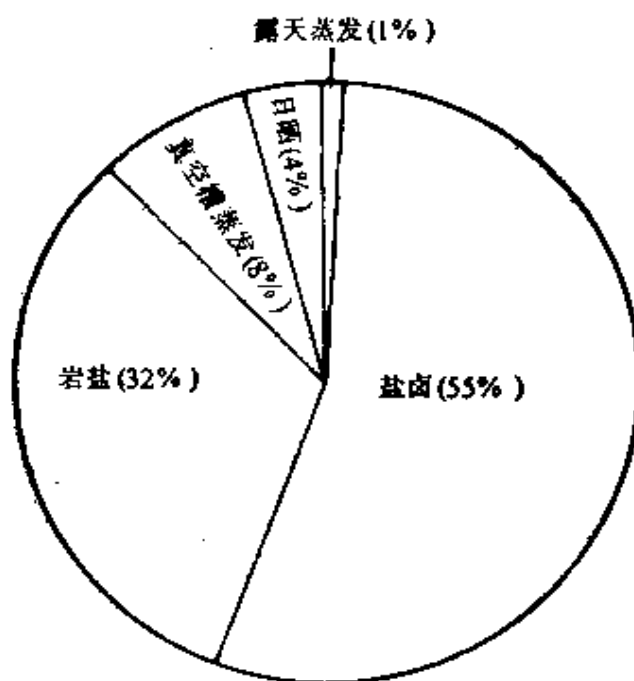


图 B 美国食盐的生产方式

无机重化学工业的主要部门是以食盐为基础的, 确实, 这种化合物曾是化学工业的真正开端。1787 年, Orleans 公爵的医生 Nicolas Leblanc (1732 ~ 1806 年) 发明了由 NaCl 制取 NaOH 的合适工艺 (1791 年专利), 它作为真正大规模用于生产的第一个工业化学工艺, 在 19 世纪的大部分时间里的欧洲, 取得了巨大的技术成就。然而, 在美国这种工艺从未受到过重视, 这是因为最初从欧洲进口烧碱比较便宜。在 19 世纪后 1/3 世纪里, 当美国化学工业开始发展时, Leblanc 法已被电解法所代替。例如, 1874 年 NaOH 的世界产量为 52.5 万吨, 其中 49.5 万吨是用 Leblanc 法生产的, 而到 1902 年, 世界上的产量已经上升到 180 万吨, 但仅有 15 万吨为 Leblanc 法生产。尽管氯碱工业及其相关的工业历史悠久, 但仍有着广阔的余地对它进行革新和发展。例如在过去 10 年间, 由于环保及经济上的原因, 已经将水银电解槽不断地改换成隔膜电解槽。与此类似, 制 Na_2CO_3 的氨-碱法 (Solvay 法) 也正逐步被淘汰, 原因在于令人麻烦的副产品 (如 NH_4Cl 和 CaCl_2) 难于沉淀出来, 加之 NH_3 的价格上涨以及可能直接开采到天然碱 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。以食盐为基础密切关连的化学工艺流程如图 C 所示。图中详细的分配比例在不同的工业国稍有差异, 但是盐在美国的应用数据 (1974 年) 是比较典型的 (图 D), 在英国这些数据也十分相似。这些化学物质 (如 NaOH , Na_2CO_3 , Na_2SO_4) 多数的工业生产和应用将在 § 4.3.5 进一步讨论。

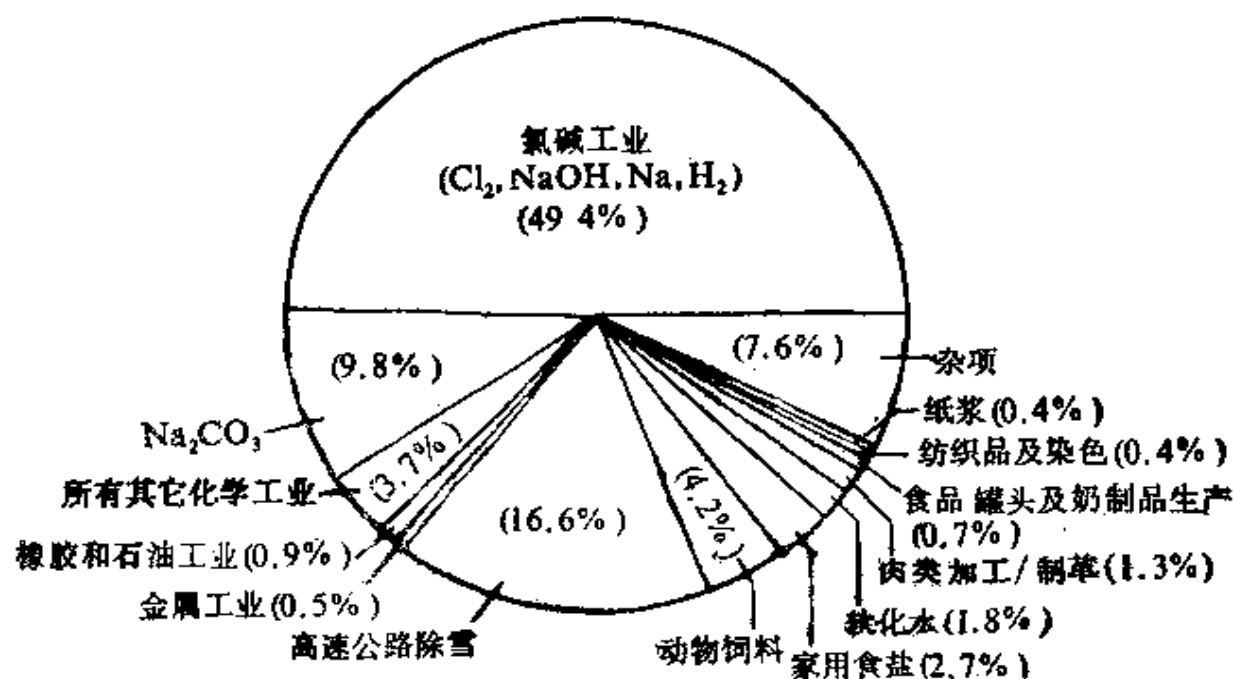


图 D 1974 年美国的食盐利用 (食盐总产量 4250 万吨)

现在每吨卤水的工业价格约为 4 美元, 固体食盐则视其质量每吨在 20~30 美元之间。

钾的主要存在形式有简单氯化物(天然氯化钾)、氯化物复盐 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (光卤石) 及无水硫酸盐 $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ (无水钾镁矾)。若干生产信息在下面的专题资料中业已给出。

铷(其丰度与镍、铜、锌的相近, 为 78 ppm) 和铯(其丰度与溴、钫、铀的相近, 为 2.6 ppm) 比钠和钾的丰度低得多, 只是最近才能批量获得。已知有不纯的含铷矿物, 但大量能买到的铷矿是锂云母生产锂时的副产品。铯的存在形式为铯榴石 $\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{28} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (水合铝硅酸盐), 但世界上唯一大的产地在加拿大乌尼托巴省的伯尼克湖。象铷一样, 铯主要也是作为锂工业的一种副产品而得到的。大约从 1958 年起, 由于锂在热核应用上的巨大意义, 也由于锂在汽车润滑剂上的广泛应用 (§ 4.2.2), 已经使铷和铯的化合物与以前相比可以更多地得到, 年产量各约 5 吨左右。

钾盐的生产^{7~9}

化学工业最重要的钾矿石是天然氯化钾(KCl) 及钾石盐(NaCl 与 KCl 的混合物), 此外, 被开采的还有光卤石。海水中仅含约 0.06% 的 KCl, 而在某些内陆沼泽地和内海(如塞雅尔湖、大盐湖或死海), KCl 的含量却可高达 1.5%, 因而利用其中的 KCl 在经济上是可行的。可溶性的钾矿通常错误地称为钾碱, 而且其产量总是表示成与 K_2O 相当的质量。1856 年在德国的施塔斯富特首次发现了可溶性钾盐的巨大蒸发矿层, 从 1861 年直到 1972 年曾在该地加工钾碱和食盐。钾盐的世界产量在 1970 年相当于 1780 万吨

⁷ *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd edn., 1968, Vol. 16, pp. 361~400.

⁸ A. J. G. Notholt, *Potash*, Mineral Dossier No. 16 of the Mineral Resources Consultative Committee, HMSO, London, 1979, 38pp.

⁹ US Department of the Interior Bureau of Mines, *Minerals Yearbook* 1977, Vol. 1, *Potash*, pp. 739~61.

K_2O , 1974 年相当于 2370 万吨 K_2O , 其中半数是苏联和加拿大生产的 (图 A)。

在英国, 可使用的钾碱矿仅限于克利夫兰-北约克希尔矿床, 其厚度约为 11 m, 储藏量达 5 亿吨以上。照片 4.1 和 4.2 说明了在蒸发矿床的开采场所和坑道中使用机器的规模。也可以从卤水中大规模地回收钾盐, 如约旦目前正在建立一个每年能从死海回收 120 万吨以上钾盐的巨大工厂, 这需要 100 km^2 以上的蒸发池, 建成以后, 将使约旦钾盐的生产能力与美国和法国并驾齐驱。

钾是植物生长的主要基本元素, 钾肥占钾盐产量的绝大部分 ($>95\%$)。而钾肥中 KCl 是主要的, 约占 90% 以上, K_2SO_4 也常使用。尽管 KNO_3 是一种优质肥料, 现在用的却很少, 因其生产成本较高。[在英国, 农用资料 (纯度 $93\sim95\%$) 1974 年每吨的典型价格是: KCl 为 40 英镑, K_2SO_4 为 80 英镑, KNO_3 为 117 英镑。工业用化合物 (纯度 $97\sim99\%$) 每吨价格是: KCl 为 97 英镑, K_2CO_3 为 95 英镑, KOH 为 105 英镑, KNO_3 为 130 英镑]。 KCl 除了大量用于肥料之外, 还主要用于生产 KOH 和 K 。工业上钾的其它重要化合物及其应用如下:

KOH , 主要用以制备磷酸钾, 用于液体洗涤剂的制造及生产其它化学药品和橡胶加工。

K_2CO_3 (由 KOH 与 CO_2 制取), 主要用于生产高质量装饰用的玻璃器皿、光学透镜、彩色电视显像管和荧光灯; 也用于生产瓷器、纺织品染料及颜料。

KNO_3 , 是强氧化剂, 现在主要用于生产火药及烟火。

$KMnO_4$, 是氧化剂、脱色剂、漂白剂和洁净剂; 主要用于生产糖精。

KO_2 , 用于供氧设备中 (§ 4.2.3)。

$KClO_3$, 少量用于生产火柴及炸药 (§ 12.3.5, § 17.2.8)。

KBr , 广泛用于摄影, 并作为常用溴源用于有机合成, 以前曾用作镇静剂。

值得指出, 不同的碱金属阳离子对各种化合物及工业原料的性质具有不同的影响。例如, 肥皂是一种碱金属盐, 它是用 MOH 中和一种长链有机酸 [如硬脂酸 $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$] 形成的。钾肥皂柔软且熔点低, 因而用于生产液体洗涤剂。钠肥皂有较高的熔点, 是普通家用“硬肥皂”或条状肥皂的主要成分。锂肥皂有更高的熔点, 因而用作高温润滑油和油脂的稠化剂——其作

用是维持油附着在金属上而不致于流出。

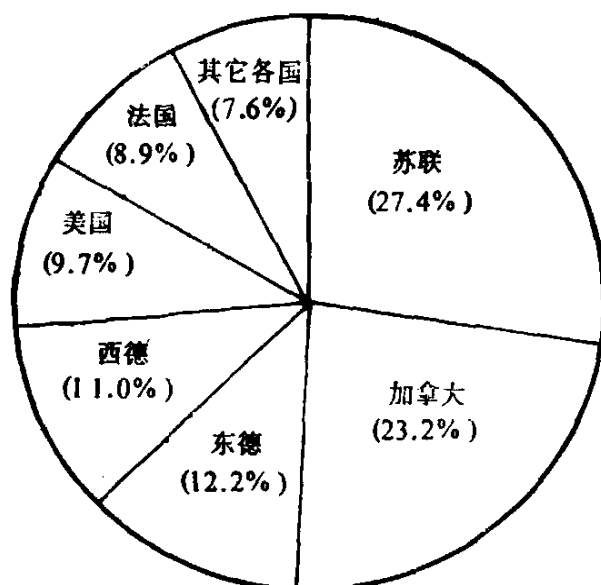
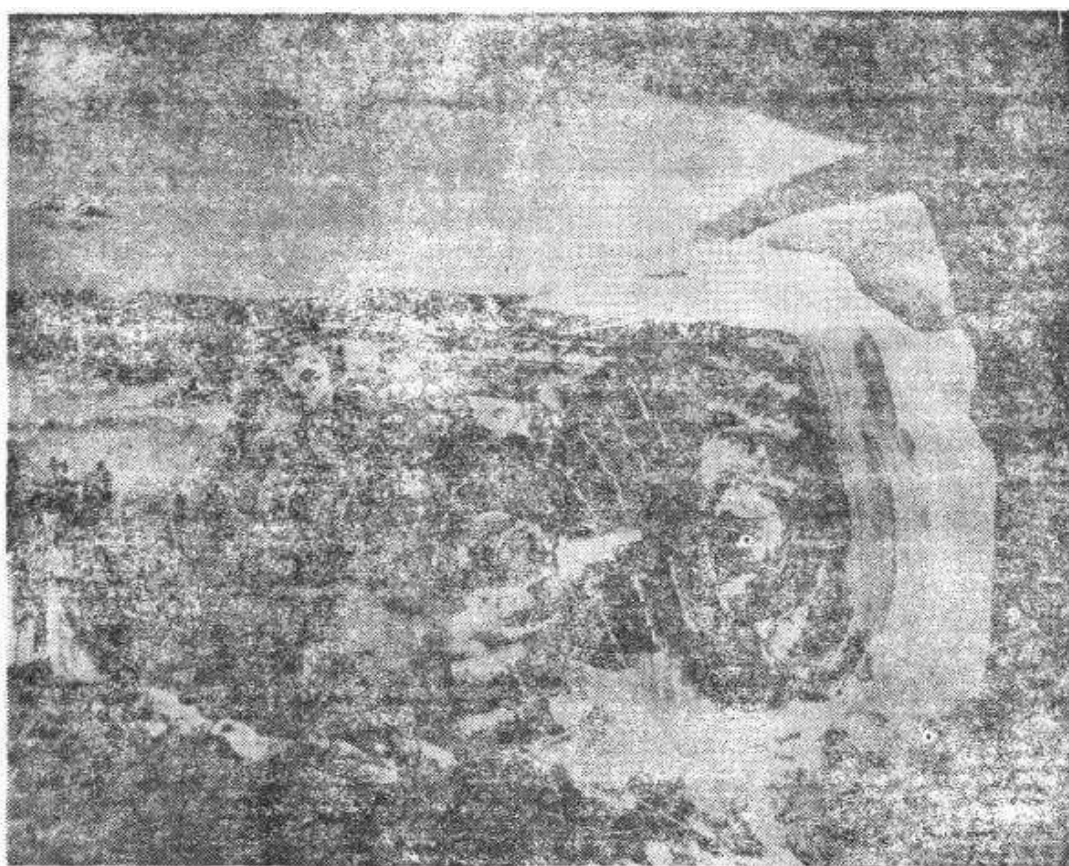
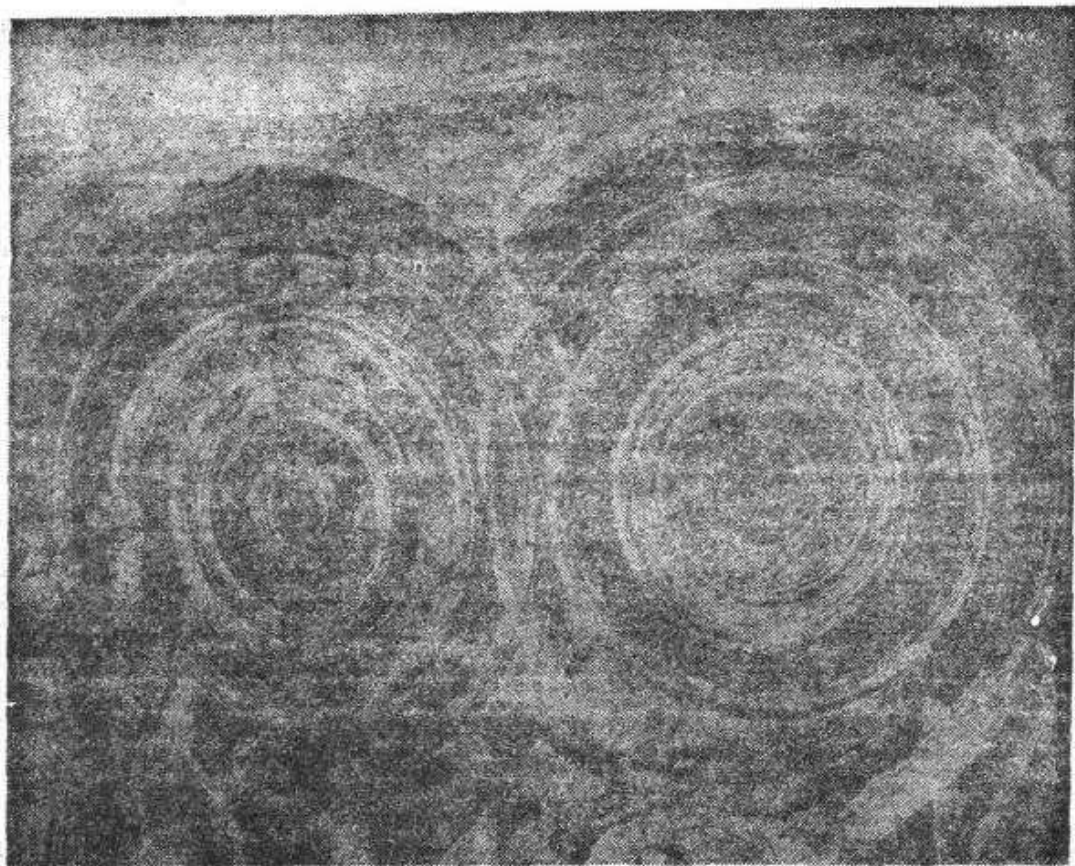


图 A 1974 年世界各国钾盐产量



照片 4.1 在萨斯喀彻温省科隆赛附近的加拿大中央钾碱矿井里，连续采矿机以每小时 600 吨的速度采掘钾碱矿（每分钟切出一个深 0.3 m 高 3 m 的工作面）



照片 4.2 在加拿大中央钾碱矿井里的地表下约 1 km 处, 采矿机
切割矿石所留下的花纹

【粉碎机每年处理 363 万吨矿石——折合 KCl 是 150 万吨(每天 4300 吨)】

【承蒙加拿大中央钾碱有限公司提供资料】

4.2.3 生产及应用

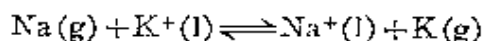
大多数可用锂矿含锂 1~3%, 通过浮选, 含量可增加到 4~6%。锂辉石 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 加热到约 1100°C 可从 α 型转变成密度较低、脆性较大的 β 型, 然后在 250°C 用 H_2SO_4 精洗, 经水浸溶便得到 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。依次再用 Na_2CO_3 和 HCl 处理, 先得到 Li_2CO_3 (不溶的) 后得到 LiCl 。用另一种方法也可以获得 LiCl 。在 1000°C 下煅烧精洗过的锂矿石和石灰石 (CaCO_3), 随之用水浸溶而得到 LiOH , 然后用 HCl 处理。从天然盐卤中回收锂的方法也广泛在美国采用(加利福尼亚洲的塞雅尔湖、内华达州的克拉依顿

河谷)。在约 450°C 时电解 55% LiCl 和 45% KCl 的熔融混合物, 可获得金属锂, 这种方法在德国首次由冶金股份公司于 1923 年用于工业生产。目前世界上金属锂的年产量可能约 1000 吨。当然, 锂的化合物的产量远超过这个数字, 其生产和主要工业用途已在 § 4.2.2 提到过。

金属钠以成千吨的规模大量生产。在约 580°C 时, 于 Downs 电解槽(1921 年由 du Pont, Niagara Falls 提出)中电解熔融的 40% NaCl 和 60% CaCl_2 的低共熔混合物, 可获得金属钠。金属钠和钙在圆筒形的钢质阴极上游离出来并沿着冷却收集管上升, 钙在管中凝固并落回熔料中。在中心的石墨阳极上释放出氯并被收集在一个镍质的钟形顶盖里, 而后进行纯化。钾不能用这种方法生产, 这是由于钾太容易溶解在熔融的氯化物里, 以致不能浮在电解槽上部供收集。同时, 还因为钾在操作温度下迅速汽化, 会发生危险。超氧化钾的形成是又一个困难, 因为它与金属钾会爆炸式地反应。因此, 钾的工业生产是在 850°C 时用金属钠还原熔融的 KCl ①。类似的制法, 是在减压的情况下, 于 750°C 时用金属钙生产金属铷和金属铯。

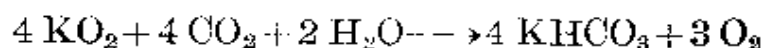
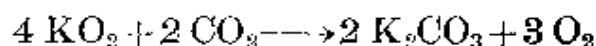
金属钠的工业应用与其强还原性有关。世界上钠产量的约 60% 用于生产作为汽油防爆剂的 PbEt_4 或 PbMe_4 , 后者是烷基氯化物与 Na/Pb 合金通过高压反应生成的。不过这种用途由于环保的原因正在减少。20% 多的金属钠用于还原相应的氯化物而生产钛、锆及其它金属, 约 10% 的金属钠用于生产钠的化合物,

① KCl 被 Na 还原似乎与通常的活泼次序($\text{K} > \text{Na}$)相反, 然而, 在 $850 \sim 880^{\circ}\text{C}$ 建立起如下平衡:



由于 K 更易挥发(表 4.2), 很容易蒸出, 于是平衡发生移动, 使正反应得以进行。通过填料塔分级蒸馏, 可以得到 99.5% 纯度的 K 。但是, 通常接引出的是 Na/K 混合物, 这是由于含 15~55% Na 的钾合金在室温就是液体, 更便于输送。

如 NaH, NaOR 和 Na₂O₂。钠的分散体还是生产某些人造橡胶及合成橡胶的重要催化剂。金属钠的一种日益增长着的用途是在快增殖核反应堆中作热交换液体。在这里, 钠的低熔点、低粘度及低的中子吸收截面, 兼之钠有异常高的热容量和导热率, 使得它(及钠与钾的合金)成为最受欢迎的材料。现在, 美国的金属钠年总产量接近 20 万吨。由于生产上的困难及生产成本高, 金属钾的生产规模要小得多。金属钾的主要用途之一是通过直接燃烧而生产超氧化物 KO₂。这种化合物用于氧气面罩里, 在矿井、潜艇及宇宙飞船中作为氧气备用源:



1977 年美国碱金属的批发价、比价数为:

金 属	Li	Na	K	Rb	Cs
价格/美元·kg ⁻¹	17	0.4	44	660	400
比价(每公斤)	40	1	110	1650	1000
比价(每摩尔)	13	1	187	6130	5780

4.2.4 碱金属的性质

IA 族元素的单质是柔软、易熔、银白色的金属, 其晶体具有体心立方晶格。锂比钠硬但比铅软。它们的原子性质及一般物理性质分别汇总在表 4.1 及表 4.2 中。

锂具有可变的原子量 (§ 1.5.2), 而钠和铯是单核素物质, 具有确切已知的、不变的原子量。钾和铷都是放射性元素, 但其半衰期十分长, 故原子量并不因此而发生较大的变化。前面已经指出 (§ 2.3.1), 碱金属原子比所有其它元素体积大、电离能低, 这使得该族元素具有其独特的性质。该族元素的性质常显示出平稳的递变趋势; 原子单个价电子的键合能力弱, 致使该族单质的熔点、沸

表 4.1 碱金属的原子性质

性 质	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
原 子 序 数	3	11	19	37	55	87
天然同位数的数目	2	1	2+1 ^(a)	1+1 ^(a)	1	1 ^(a)
原 子 量	6.941(±3)	22.98977	39.0983	85.4678(±3)	132.9054	(223)
电 子 构 型	[He]2s ¹	[Ne]3s ¹	[Ar]4s ¹	[Kr]5s ¹	[Xe]6s ¹	[Rn]7s ¹
电离能/kJ·mol ⁻¹	520.1	495.7	418.6	402.9	375.6	约375
解离焓/kJ·mol ⁻¹ (M ₂)	107.8	73.8	49.9	47.3	43.6	
金属半径/pm	152	186	227	248	265	
离子半径(6-配位)/pm	76	102	138	152	167	(180)
$\varphi^\ominus/\text{V}, \text{M}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{M}(\text{s})$	-3.03	-2.713	-2.925	-2.93	-2.92	

(a) 放射性: ⁴⁰K, $t_{1/2}=1.27 \times 10^9 \text{ y}$; ⁸⁷Rb, $t_{1/2}=5.7 \times 10^{10} \text{ y}$;
²²³Fr, $t_{1/2}=21.8 \text{ min}$ 。

表 4.2 碱金属的物理性质

性 质	Li	Na	K	Rb	Cs
熔点/°C	180.5	97.8	63.2	39.0	28.5
沸点/°C	1347	881.4	765.5	688	705
密度(20°C)/g·cm ⁻³	0.534	0.968	0.856	1.532	1.90
$\Delta H_{\text{fus}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	2.93	2.64	2.39	2.20	2.09
$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	148	99	79	76	67
$\Delta H_{\text{f}}(\text{单原子气体})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	162	110	90	88	79

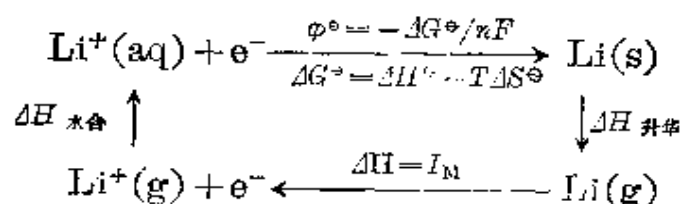
点和密度低,而且升华热、汽化热和解离热也低。相反,这些元素具有较大的原子半径和离子半径、极高的导热率和导电率。锂是该族中最小的元素,因而具有最高的电离能、熔点和原子化热;室温下锂的密度也是所有固体中最低的。

所有的碱金属都具有特征的火焰颜色,这是由于其最外层电子容易被激发,这也是借助其火焰光谱或原子吸收光谱分析鉴定它们的基础。光谱颜色及主要的发射(或吸收)波长见下表。但是应当注意,这些谱线并不完全对应于同一种跃迁,例如,钠的两条

D-线(589.0 nm 和 589.6 nm)是由于 Na^+ 在火焰中还原成 Na 原子进而发生 $3s^1 \rightarrow 3p^1$ 跃迁产生的,而锂的红色谱线则与生存期短的物种 LiOH 有关。

元 素	Li	Na	K	Rb	Cs
颜 色	深红色	黄色	紫色	红紫色	蓝色
波长/nm	670.8	589.2	766.5	780.0	455.5

锂的还原电势乍看起来好象反常,这是该族中随着原子序数增加而不呈正常递变趋势的少数几种性质中的一种。这是由于自由气态锂离子的体积小、水合能很大引起的。同反应 $\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$ 所对应的标准还原电势 $\varphi^\ominus$ 与其吉布斯自由能变量有关: $\Delta G^\ominus = -nF\varphi^\ominus$ 。电离能 I_{M} , 即气相反应 $\text{Li}(\text{g}) \rightarrow \text{Li}^+(\text{g}) + \text{e}^-$ 的焓变,只是吉布斯自由能变量的一个分量,这一点可以从下列循环看出:



$\text{Na}^+(\text{g})$ 的水合热为 $-405 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{Cs}^+(\text{g})$ 的只有 $-265 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与其比较, $\text{Li}^+(\text{g})$ 的水合热估计接近 $-520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这个因素及锂的电极反应具有大得多的熵变(由于锂离子使水分子的排列更加混乱)合在一起,就足以使锂的位置颠倒,因此,尽管锂在该族元素中是最难电离的(气相中),但它却在碱金属中具有最大的电正性(按电极电势衡量)。

4.2.5 碱金属化学活性的递变

碱金属原子的最外层 ns^1 电子易于成键及其第二级电离能很高,这两者可以直接解释这些元素的化学活性很强及其在化合物

中的氧化态从不超过 +1 的事实。这些金属在刚切割开时有很亮的光泽,但在空气中,由于与 O_2 及水汽作用而迅速变暗。它们与卤素作用非常剧烈,某些情况下甚至发生爆炸。所有碱金属都与氢反应 (§ 3.6), 并与质子给予体(如酒精、氨气甚至炔)反应。它们还作为强还原剂与许多氧化物、卤化物反应,因此可用于制备多种金属单质或其合金。

锂原子的小体积常使其化合物具有特殊的性质,因而它有时被称为“反常的”元素。例如,只有在 380°C 以上它才可以与钠混合,但不与熔融的钾、铷和铯混合,然而,所有其它的碱金属彼此可以成对地以任何比例互溶(含有 12% Na, 47% K 和 41% Cs 的三元合金的熔点为 -78°C , 它是已知的金属系统中熔点最低的)。锂显示出与镁有许多的相似性。这种所谓“对角线关系”是由于这两种元素的离子大小相近引起的: $r(\text{Li}^+)$ 为 76 pm, $r(\text{Mg}^{2+})$ 是 72 pm, 相比之下 $r(\text{Na}^+)$ 是 102 pm。因此,正如将锂确定为一种新元素时 Arfvedson 首先指出的那样, LiOH 和 Li_2CO_3 比钠、钾相应化合物的溶解度小得多,而且碳酸锂(象 MgCO_3 一样)在受热时较容易分解。同样地, LiF (象 MgF_2 一样)在水中的溶解度比其它碱金属氟化物的小得多,这是因为它们的晶格能大(与阳离子和阴离子两者的体积都小有关)。相反,那些具有大的、不可极化的阴离子(如 ClO_4^-)的锂盐比其它碱金属盐的溶解度大得多,估计这是由于 Li^+ 的溶剂化能较高的缘故。同理,许多简单锂盐常被水合 (§ 4.3.5)而无水盐极易吸湿。这种对水的巨大亲和力成为 LiCl 及 LiBr 盐水在除潮及空调设备中广泛应用的根据。更微妙地,在 $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的氢键结构之间还存在着密切的结构关系,其中共面的八面体原子团 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ 有一半可以相同地被单个原子团 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 所替代。硫酸锂不象其它碱金属硫酸盐,它不形成矾 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^+[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}[\text{SO}_4^{2-}]_2$, 这是

由于水合锂离子太小,不能在矾结构里填充合适的位置。

锂能与 N_2 直接反应生成氮化物 Li_3N 也是不寻常的,其它任何碱金属都不具备这种性质,这是锂和镁共同的性质(镁易形成 Mg_3N_2)。根据原子体积的大小,预期锂会被氮四面体配位,但是正如 A. F. Wells 指出的那样¹⁰,这将需要 12 个四面体在一个点上相交,而这在几何学上是不可能的(理论上可能的最大值是 8)。因此, Li_3N 具有特殊的结构,1/3 的锂原子有 2 个氮原子作为最近的配位体(均相距 194 pm),余下的锂原子各有 3 个氮原子相邻(均相距 211 pm);每个氮在距离 194 pm 处被 2 个锂包围,同时在距离 211 pm 处还有 6 个锂包围^①。

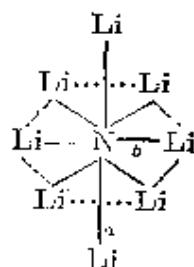
4.2.6 碱金属在液氨和其它溶剂中的溶液¹¹

碱金属最引人注意的性质之一是它们易溶于液氨,并形成亮蓝色的、具有异乎寻常性质的亚稳态溶液。自从 T. Weyl 于 1863

¹⁰ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., Oxford University Press, Oxford, 1975, 1095 pp.

¹¹ W. L. Jolly and C. J. Hallada, Liquid ammonia, Chap. 1 in T. C. Waddington (ed.), *Non-aqueous Solvent Systems*, pp. 1~45, Academic Press, London, 1965, J. C. Thompson, The physical properties of metal solutions in non-aqueous solvents, Chap. 6 in J. Lagowski(ed.), *The Chemistry of Non-aqueous Solvents*, Vol. 2, pp. 265~317, Academic Press, New York, 1967.

① 译者注: Li_3N 的结构简图为

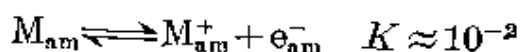


$$a = 194 \text{ pm}$$

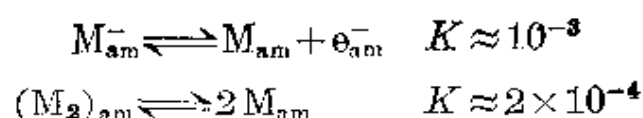
$$b = 211 \text{ pm}$$

年首先观察到这些溶液以来^①,它们已得到广泛的研究。现在,已知重碱土金属(Ca, Sr 和 Ba)及二价的镧系元素铈和镱在液氨中也形成类似的溶液。许多种胺与氨一样都具有这一能力,然而溶解程度却小得多。显然,金属的低晶格能、低电离能和阳离子的高溶剂化作用均能有助于这种溶解。这些溶液最显著的物理性质是其颜色、电导率及磁化率。这些溶液稀释后都具有相同的蓝颜色,这表明存在着一种共同的有色物种,在高浓度时它们变成金属般的赤褐色。稀溶液的电导率比水中完全电离了的盐的电导率高一个数量级。当溶液变浓时,起初电导率减小,在约 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时减小到最小值,然后电导率戏剧性地增大,直到接近典型液态金属的值。这种溶液是顺磁性的,其磁化率相当于每个金属原子有一个未成对电子,该磁化率随溶液浓度的增大而减小,在电导率最小值范围以内,溶液变成抗磁性的,然后,浓度更高时又有微弱的顺磁性。

对这些不寻常性质的解释已激起人们很大的兴趣。就细节而论还有某种不确定的情况,但现在普遍认为在稀溶液里,碱金属电离成为阳离子 M^+ 和分布在溶剂空穴内的准自由电子。这种空穴半径为 $300 \sim 340 \text{ pm}$, 它是排出了 $2 \sim 3$ 个 NH_3 分子形成的。这种物质有一个宽的吸收带,其最大波长一直延伸到约为 1500 nm 的红外区,正是这一吸收带的短波长尾部产生溶液的深蓝颜色。空穴模型还解释了这一事实,即溶解还伴随着体积的明显膨胀,以致这些溶液的密度比液氨本身的低得多。其性质随浓度而变也可以通过五种溶质物种 M , M_2 , M^+ , M^- 和 e^- 之间的三种平衡得到最好的解释:



① 实际上,这一现象可能是由 Humphry Davy 爵士在早约 55 年前首次观察到的。最近剑桥大学的 Peter Edwards 发现了 1807 年 11 月 Davy 笔记里未曾公布的观察记录。上面写着“当八粒钾在氨气里加热时,就呈现出美丽的金属外观,并逐渐变成纯蓝色”。

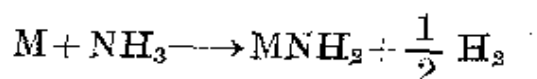


下标 am 表明这些物种溶于液氨并被溶剂化。在浓度很低时, 第一个平衡起主要作用, 而且高的离子电导率是由于电子的迁移率很高造成的(电子的迁移率约为阳离子的 280 倍)。物种 M_{am} 可看作是 M_{am}^+ 与 e_{am}^- 由库仑力结合在一起的离子对。当浓度增大时, 第二个平衡左移、减少易移动的电子 e_{am}^- , 使其成为复合物 M_{am}^- , 因而电导率下降。同时, M_{am} 开始双聚成二聚物 $(M_2)_{am}$ 。在 $(M_2)_{am}$ 里, 两个电子间的相互作用很强, 导致自旋成对及抗磁性。在浓度更高时, 系统表现得象熔融金属, 其中金属阳离子被氨合。如下表所示, 其饱和溶液确实极浓。

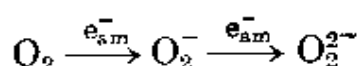
溶 液	Li	Na	K	Rb	Cs
温度/°C	-33.2	-33.5	-33.2	—	-50
g(M)/kg(NH ₃)	108.7	251.4	463.7	—	3335
mol(NH ₃)/mol(M)	3.75	5.37	4.95	—	2.34

以质量比计算, Li 的溶解度较低, 这反映锂的原子量较低。而用物质的量来比较, Li 的溶解度几乎比 Na 大 50%(15.66 mol/kgNH₃ 与 10.93 mol/kgNH₃ 相比)。请注意, 要溶解 1 mol Cs (132.9 g) 只需要 2.34 mol NH₃ (39.8 g)。

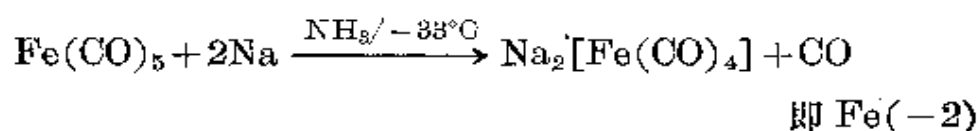
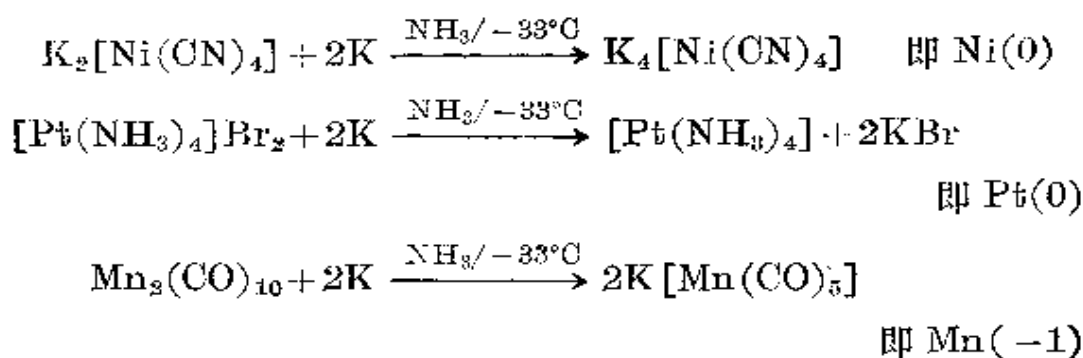
碱金属的液氨溶液作为可供选择的强还原剂十分有用。这些溶液本身是不稳定的, 它们能分解产生成氨基化物:



然而, 在无水及不存在催化杂质(如过渡金属离子)的条件下, 其溶液可保存几天而仅有百分之几分解。某些还原反应是在被还原物的化学键不断开的情况下发生的, 如在形成碱金属的超氧化物及过氧化物时就是这样 (§ 4.3.3);

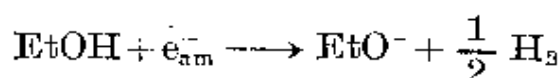
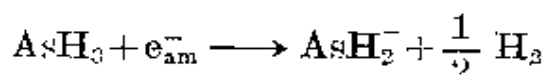
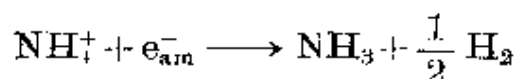
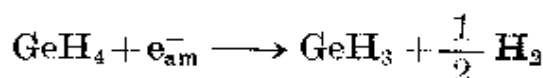
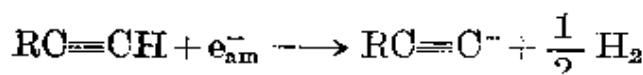


过渡金属配合物在断键或不断键的情况下，都可以被其还原成异常低的氧化态，例如，

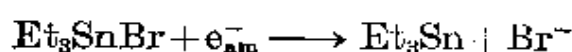
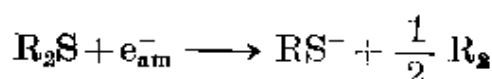


几种重主族元素的盐可被其还原成多聚阴离子，如 $\text{Na}_4[\text{Sn}_9]$ ， $\text{Na}_3[\text{Sb}_3]$ 和 $\text{Na}_8[\text{Sb}_7]$ (§ 13.3.6)。

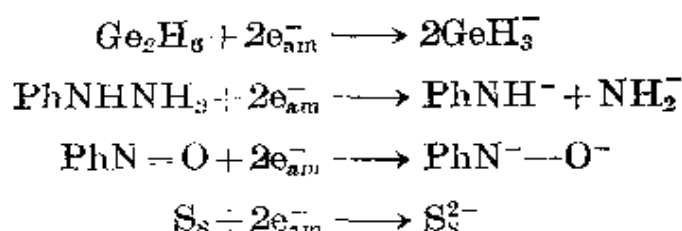
许多含质子的物质与碱金属液氨溶液反应释放出氢：



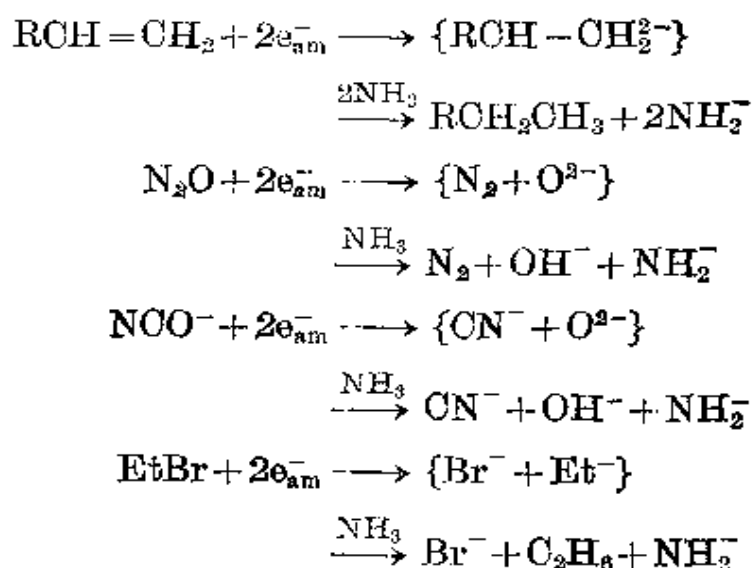
这类反应在合成中有很大的作用。其它通过加合一个电子而断键的反应有：



当一个键由于加合两个电子而断开时，既可以形成两个阴离子也可以形成一个二价阴离子：



也可能发生连续的氨解作用：



碱金属的液氨溶液作为通用还原剂，已得到广泛应用。这些还原剂可以使一些不是很难进行就是不能发生的有机反应得以实现¹²。芳香族化合物很容易被还原成环状的单烯烃或双烯烃，而炔烃被还原成反式链烯的特定立体构型（与此相反，Pd/H₂ 将其还原成顺式链烯）。

碱金属还可溶于脂肪族胺和二甲基甲胺亚磷酸三酯P(NMe₂)₃中，生成有色的溶液，它们都是强还原剂。这些溶液在许多方面仿佛都与碱金属的液氨稀溶液相似，不过它们的稳定性较小，易分

¹² A. J. Birch, Reduction of organic compounds by metal-ammonia solutions, *Qt. Rev.* **4**, 69-93(1950); A. J. Birch and H. Smith, Reduction by metal-amine solutions, *Qt. Rev.* **12**, 17-33(1958).

解成氨基化合物和 H_2 。同样,在四氢呋喃、乙二醇、二甲醚及其它多醚里可得到十分稳定的较大碱金属 K, Rb, Cs 的溶液。这类溶液已成功地作为强还原剂,用在那些质子溶剂将引起溶剂解作用的情况下。例如,萘与钠在四氢呋喃中反应,生成深绿色的顺磁性的萘化钠 $NaC_{10}H_8$,它可以在双(叔膦)配位体存在的情况下,直接用于将无水氯化物 VCl_3 , $CrCl_3$, $MoCl_5$ 和 WCl_6 还原成零价的八面体配合物 $[M(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_3]$ (此处 $M = V, Cr, Mo, W$)。同样,可由反式- $[Fe(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2Cl_2]$ 得到平面形的配合物 $[Fe(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2]$, 由 $CoCl_2$ 得到相应的四面体 $Co(0)$ 化合物¹³。

4.3 碱金属的化合物^{14, 15}

4.3.1 引言: 离子键模型¹⁶

碱金属与所有常见的阴离子形成一整套的化合物,而且长期以来用于说明同族元素的相似性及其递变趋势。习惯上常借助离子键模型讨论简单的二元化合物。毫无疑问,晶体品格中阳离子和阴离子之间在电荷上有本质区别。按照这种模型的观点,离子是携带整数倍电子电荷 (ze^+) 的坚硬不变形球体。通过零点能、London 色散能、配位场稳定化能及非球形离子(如 NO_3^- 等)还可

¹³ J. Chatt and H. R. Watson, Complexes of zerovalent transition metals with the ditertiary phosphine, $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$, *J. Chem. Soc.* 1962, 2545~9.

¹⁴ H. Remy, *Treatise on Inorganic Chemistry* (translated by J. S. Anderson), Vol. 1, Chap. 6, The alkali metals, pp. 153~202, Elsevier, Amsterdam, 1956.

¹⁵ W. A. Hart and O. F. Beumel, Lithium and its compounds, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Chap. 7, Pergamon Press, Oxford, 1973, T. P. Whaley, Sodium, potassium, rubidium, caesium, and francium, *ibid.* Chap. 8.

¹⁶ N. N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects, and Nonstoichiometry*, Butterworths, London, 1968, 194pp.

以对该模型进行校正。然而,这种模型迷人的简单性,以及在过去60年里解释许多简单盐的性质时所取得的巨大成功,掩盖不了对其不足之处越来越深刻的认识^{16,17}。特别象已经提到过的,计算晶格能从而通过 Born-Haber 循环计算生成焓的成功,并不能肯定这种模型的正确性,而仅仅表明计算结果与这些特定的观测值一致。例如,假定 BF_3 , SiF_4 , PF_5 甚至 SF_6 在原来的原子间距上配置以点电荷,即为 $\text{B}^{3+}(\text{F}^-)_3$ 等时¹⁸,离子模型在复算其生成焓时也是十分成功的,但是,这并不是将这些分子型化合物看成离子型化合物的正确理由。同样,假设金属锂中锂原子的体心立方排列是以 Li^+ , Li^- 离子替代 CsCl 结构里的离子组成的¹⁹,也可以相当好地复算出金属锂的已知晶格能,其偏差并不比用同样的模型复算 AgCl(它具有 NaCl 结构)的晶格能更严重。事实上,离子键模型本身正在修正,它认为假设的成键能随着原子的形式电荷减少而减小,同时也伴随着被看成是“共价的”(BF₃)或“金属的”(金属锂)成键能的等价增加。

至少在概念上,一种比较满意的方法是用分子轨道理论来描述晶体盐及其它固体化合物。定量计算虽难以实现,但是通过修正轨道的系数和数目,这种模型允许有“部分离子电荷”分布在原子上的灵活性,而且通过对部分填充的各个分子轨道或者相重叠成为能垒而隔开的程度作不同修正,还可以使其中包含有金属的性质。

¹⁷ D. M. Adams, *Inorganic Solids: An Introduction to Concepts in Solid-State Structural Chemistry*, Wiley, London, 1974, 336pp.

¹⁸ F. J. Garrick, Studies in coordination, Part 4. Some fluorides and chlorides and their complexes, *Phil. Mag.* **14**, 914~37 (1932). It is instructive to repeat some of these calculations with more recent values for the constants and properties used.

¹⁹ C. S. G. Phillips and R. J. P. Williams, *Inorganic Chemistry*, Vol. **1**, Chap. 5, "The ionic model", pp. 142~87, Oxford University Press, Oxford, 1965.

最准确地符合经典离子键概念的化合物是碱金属卤化物。然而,即使在这里,人们一定会问,具有完全合适的空 p 轨道的正电荷阳离子 M^+ 仍然不被周围的阴离子配位体 X^- 配位以形成扩展的(桥连的)配合物,这究竟合理到什么程度。离子间的这种相互作用预期会从 Cs^+ 到 Li^+ 及由 F^- 至 I^- 而增强(为什么?),而且在阴离子与阴离子之间会出现一些电子密度。这方面的证据可由 LiF , $NaCl$, KCl , MgO 和 CaF_2 的 X-射线衍射实验所获得的非常精确的电子密度曲线得到²⁰。 LiF 的资料如图 4.2(a)所示,它清楚地表明: Li^+ 不再是球形的,而且电子密度在离子之间减少到较低值,但不为零。更有重要意义的是图 4.2(b)所示,电子密度最小值并不在所预期的、通常离子半径的位置上。无论利用那一套表列数据,阳离子总比预期的大,而阴离子总比预期的小。这与若干电子密度从阴离子偏移到阳离子上相一致,结果由于阳离子的正电荷变得较小而对于电子的库仑引力减小,故离子胀大。对阴离子来说情况正相反。这些结果还使得利用半径比规则计算阳离子配位数时产生问题,同时使所用的离子半径值不明确(还可见 § 3.6, 氢化物)。实际上,半径比规则对碱金属卤化物尤其无用,因为它们不正确地预言 $LiCl$, $LiBr$ 和 LiI 应是四面体配位, NaF , KF , KCl , RbF , $RbCl$, $RbBr$ 和 CsF 都应具有 $CsCl$ 结构。可能有重要意义的是:所有这些化合物都采取 $NaCl$ 结构能使 p_x - p_x 轨道沿着垂直的 x , y 和 z 方向重叠成最大值,因此在这些方向上有助于分子轨道的形成。碱金属及其它阳离子所形成的氢化物、卤化物以及其它阴离子化合物中表观半径变化的进一步资料可见参考

²⁰ H. Witte and E. Wölfel, X-ray determination of the electron distribution of crystals, *Z. phys. Chem.* **3**, 296~329(1955). J. Krue, H. Witte, and E. Wölfel, *ibid.* **4**, 36~64(1955). H. Witte and E. Wölfel, Electron distributions in $NaCl$, LiF , CaF_2 , and Al , *Rev. Mod. Phys.* **30**, 51~5(1958).

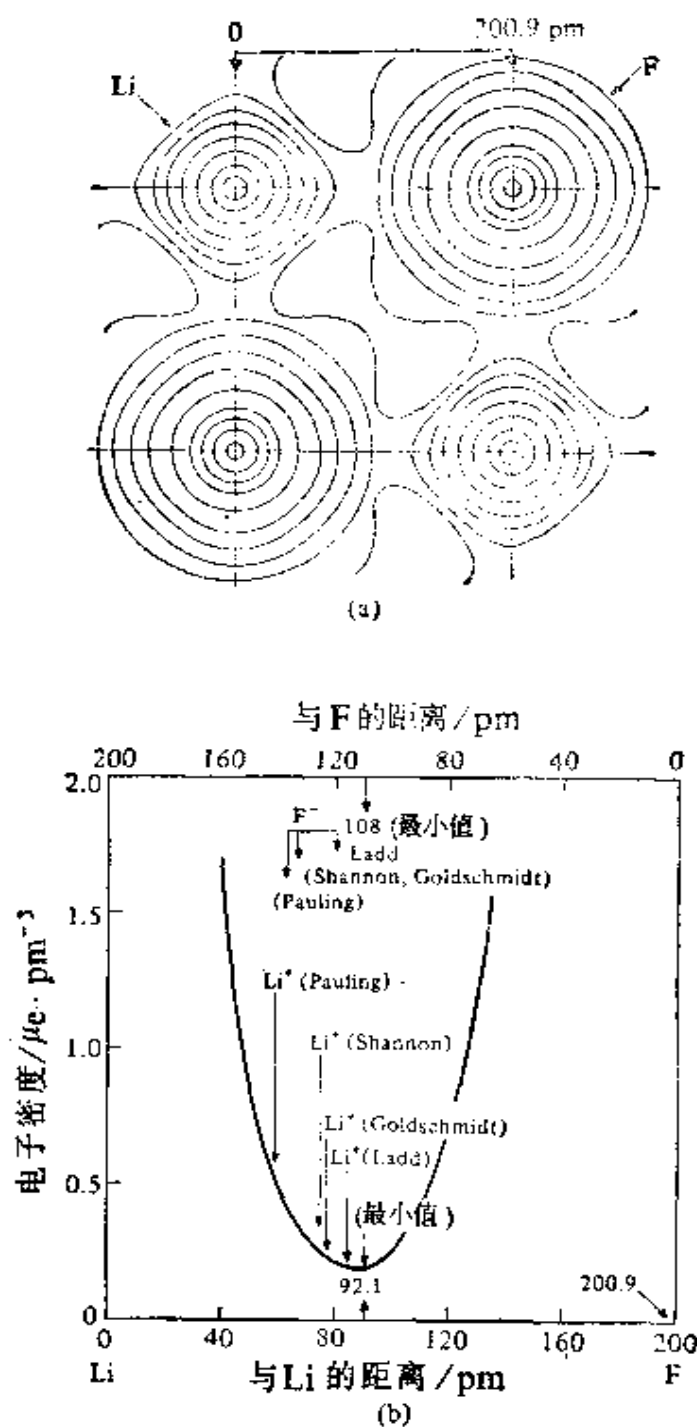


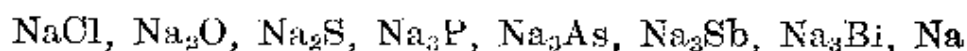
图 4.2 (a) 电子密度($\mu\text{e}/\text{pm}^3$)在 LiF 的 $xy0$ 平面上的分布
 (b) 电子密度沿 $\text{Li}-\text{F}$ 方向在其最小值附近的变化
 (在 Li 处电子密度升高到 $17.99 \mu\text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$, 在 F 处升高到 $115.63 \mu\text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$ 。
 单位 $\mu\text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$ 在数值上相当于 $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)

文献 21。

可以预料, 这种简单离子模型的误差随着阳离子或阴离子的形式电荷的增加而增大, 随着阴离子体积及其变形性增大而增大。此外, 对于较小的阳离子及对于那些不是惰气结构的阳离子(如 Cu^+ , Ag^+ 等)来说, 误差常常较大¹⁶。从离子键为主到共价键的渐次变化可由下列“等电子”序列说明:



由离子键向金属键的相应过渡可由下列序列说明:



碱金属与金的合金都具有 CsCl 结构, 而 NaAu 和 KAu 基本上是金属型的, RbAu 和 CsAu 却具有部分的离子键, 且是 n-型半导体。在以后几章讨论化合物时, 这些因素应当经常铭记不忘。

在碱金属卤化物中, 电荷本身从阴离子向阳离子回移的程度难以精确测定。计算表明, 对某些盐(如 NaCl)来说, 回移的程度可能仅百分之几, 而对于另一些盐(如 LiI)每个原子可能大于 $0.33 e^-$ 。对某些其它元素来说, 电荷回移的直接实验证据可由多种方法(如 Mössbauer 谱²², 电子自旋共振²³, 中子散射成形因子²⁴)得到。

²¹ O. Johnson, Ionic radii for spherical potential ions, *Inorg. Chem.* **12**, 780~85(1973).

²² N. N. Greenwood and T. O. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hall, London, 1971, 659pp.

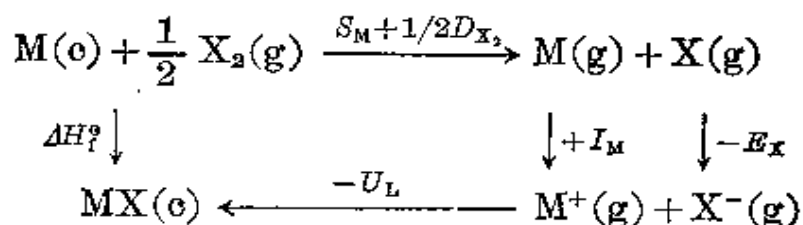
²³ P. B. Ayscough, *Electron Spin Resonance in Chemistry*, pp. 300~01, Methuen, London, 1967, P. W. Atkins and M. C. R. Symons. *The Structure of Inorganic Radicals*, pp. 51~73, Elsevier, Amsterdam, 1967.

²⁴ G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, 3rd edn, Oxford University Press, Oxford, 1975, 636 pp.

4.3.2 卤化物及氢化物

碱金属的卤化物都是高熔点的、无色的晶形固体,很容易通过适当的氢氧化物(MOH)或碳酸盐(M_2CO_3)与氢卤酸水溶液反应,然后重结晶制取。自然界中可获得大量的 NaCl 和 KCl,若有必要,可通过简单的结晶方法使其纯化。碱金属的氢化物业已讨论过 (§ 3.6)。

MX 的性质递变趋势已经研究了很多,典型的例子可用图 4.3 和图 4.4 说明。熔点和沸点总遵循 $F > Cl > Br > I$ 的递变趋势,而对于某些铯盐可能例外,其变化趋势不确定。图 4.3 还表明, LiX 的熔点和沸点总低于 NaX 的,而且每一序列中 NaX 的值都最大 (KI 的熔点例外)。生成焓 ΔH_f° 和晶格能 U_L 的变化趋势甚至更有规律 (图 4.4),只要假定每个离子具有与丢失或得到一个完整电子相对应的不变电荷 M^+X^- ,这种规律就很容易用 Born-Haber 循环解释。Born-Haber 循环假设有两种可能的途径形成 MX,由 Hess 定律可知,对应的焓变相等:



因此, $\Delta H_f^\circ(MX) = S_M + \frac{1}{2} D_{X_2} + I_M - E_X - U_L$

这里 S_M 是 $M(c)$ 变成单原子气体的升华热 (表 4.2), D_{X_2} 是 $X_2(g)$ 的解离能 (表 4.2), I_M 是 $M(g)$ 的电离能 (表 4.2), E_X 是 $X(g)$ 的电子亲合能 (表 17.4, § 17.1.4)。晶格能 U_L 近似地由下列公式得到:

$$U_L = \frac{N_0 A e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0} \right)$$

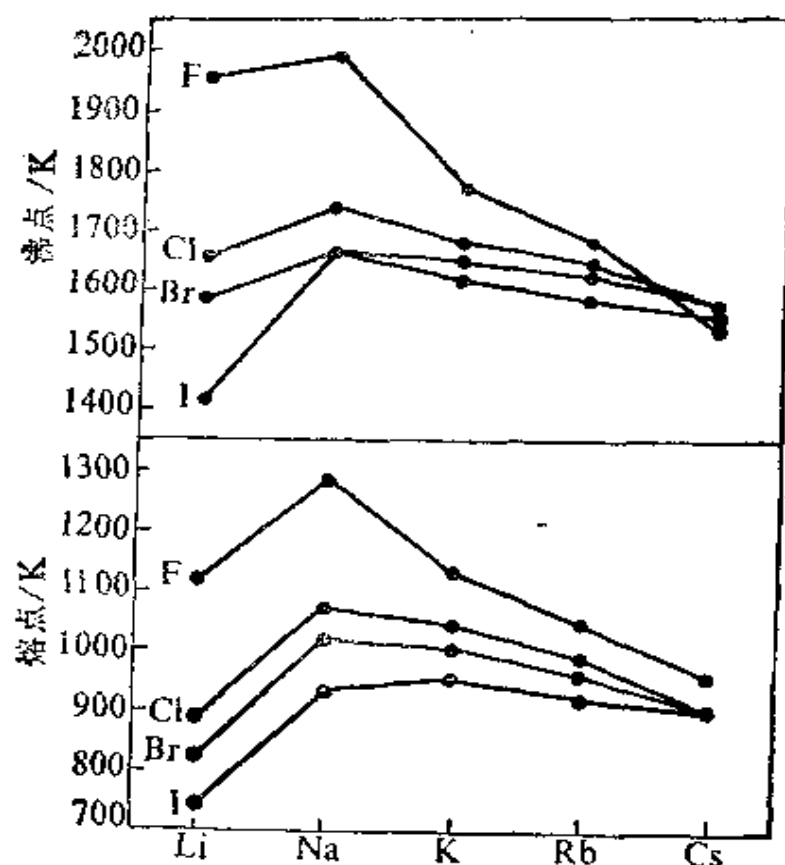


图 4.3 碱金属卤化物的熔点和沸点

式中 N_0 是 Avogadro 常数, A 是几何因子——Madelung 常数(对于 CsCl 结构其值为 1.7627, 对于 NaCl 结构其值为 1.7476), r_0 是晶体中 M^+ 和 X^- 之间最短的核间距, ρ 是阻止离子相互渗透的短程斥力的量度。很明显, 晶格能大小的次序主要取决于 r_0 , 因此, LiF 的晶格能最大, CsI 的最小, 如图 4.4 所示。在 ΔH_f° 的 Born-Haber 表示式里, 这个核间距的因素对氟化物起主要作用, 故从 LiF 到 CsF 生成焓(仅数值, 不含负号——译者注)趋于变小。对氢化物 MH 来说, 也可看出有同样的大致变化趋势, 不过它们的 ΔH_f° 值都比 MX 的小得多, 这是由于 H_2 的解离热与 X_2 的相比高得多。与氟化物相反, 较大卤素的卤化物的晶格能较小且变化不太明显, 其 ΔH_f° 的总趋势是趋于较大的数值。这反映出较重的碱金属更容易升华和离子化。

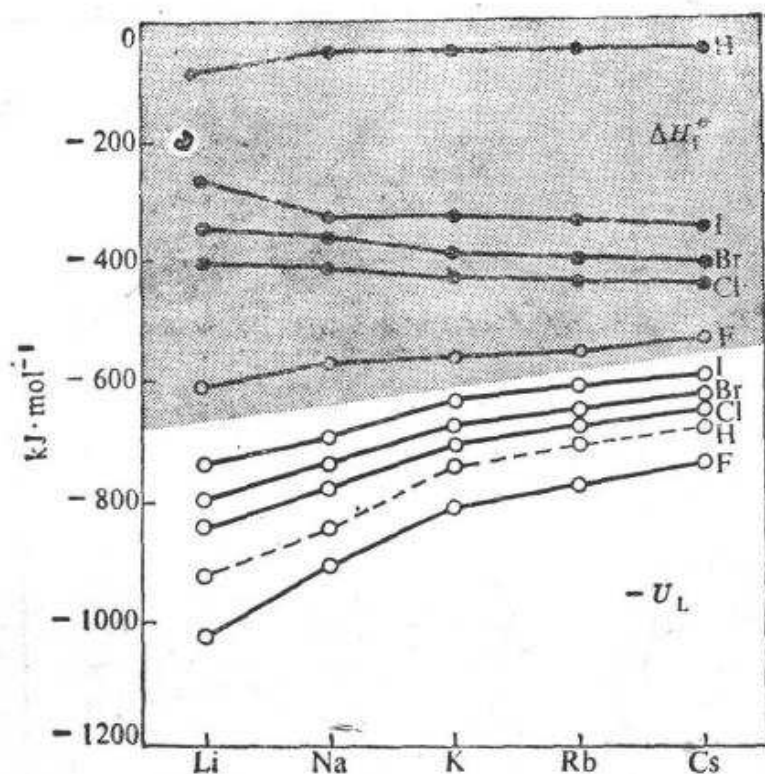
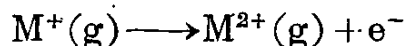
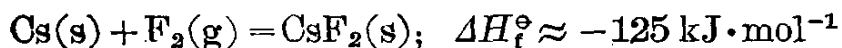


图 4.4 碱金属的卤化物和氢化物的标准生成焓(ΔH_f°)
和晶格能(按 $-U_L$ 画成)

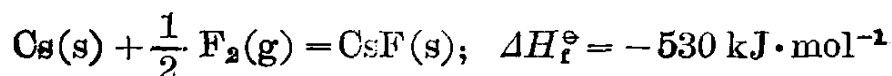
Born-Haber 循环在探讨碱金属按化学计量 MX_2 形成卤化物的可能性上也很有用。显然,这时控制项将是用于过程



的很大的第二级电离能: Li 的第二级电离能是 $7297 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而 Cs 的下降到 $2255 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。用以补偿这个第二级电离能的最大可能晶格能应由最小的卤素 F 的化合物得来(对晶格结构及离子半径要作出近似合理的假设), 而且计算表明 CsF_2 确实可能由其单质以放热反应形成。

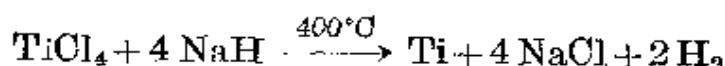
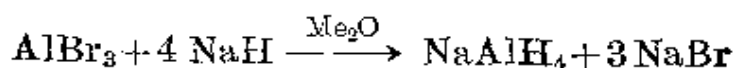
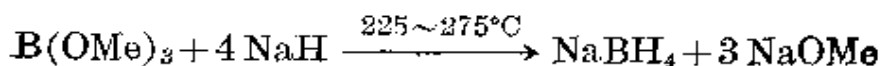
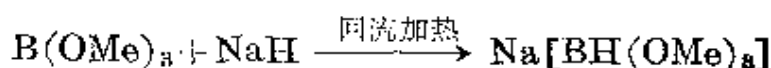
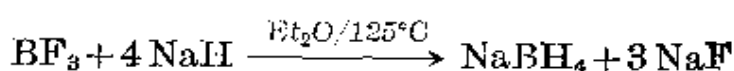
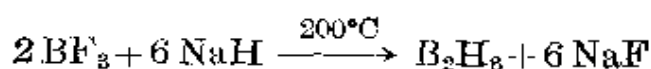


然而,该化合物不可能制得,原因在于 CsF 的生成焓高得多,使得 CsF_2 因歧化而不稳定:

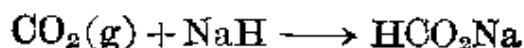
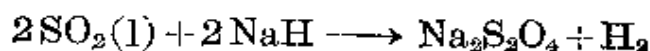


因此 $\text{CsF}_2(\text{s}) = \text{CsF}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{F}_2(\text{g}); \Delta H_{\text{rxn}} \approx -405 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

碱金属卤化物，特别是 NaCl 和 KCl 在工业上得到广泛的应用 (§ 4.2.2)。碱金属氢化物常用作还原剂，产物是氢化物或金属的氢配合物(取决于使用的条件)或自由单质(因产物氢化物不稳定)。以使用 NaH 为例说明如下:



唯有二氧化硫被还原成连二亚硫酸盐(在漂白纸浆中是有用的方法, § 15.2.6), CO_2 被还原成甲酸盐:

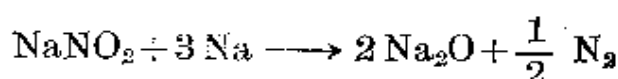
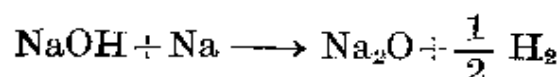
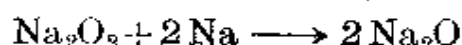


4.3.3 氧化物、过氧化物、超氧化物及低氧化物

碱金属与氧形成多种多样的有趣的二元化合物，最多变的数 Cs，它形成化学计量比范围从 Cs_7O 到 CsO_3 的九种化合物。这些金属在充分供应的空气中燃烧时，主要的产物取决于金属：锂生成氧化物 Li_2O (加上一些 Li_2O_2)，钠生成过氧化物 Na_2O_2 (加上一些 Na_2O)，而钾、铷和铯生成超氧化物 MO_2 。在适当条件下所有这五种金属的纯化合物 M_2O ， M_2O_2 和 MO_2 均可制得。

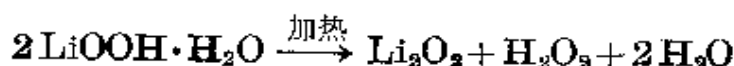
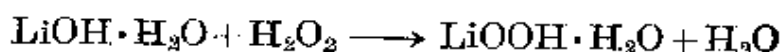
“正常的”氧化物 M_2O ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 象许多相应的硫

化物、硒化物和碲化物一样，具有反萤石结构。这种结构与 CaF_2 的结构 (§ 5.3.2) 有关，但是由于阳离子和阴离子占据的位置互换，所以在这种结构里 M 取代 F，O 取代 Ca。 Cs_2O 具有反 CdCl_2 的层状结构 (§ 29.3.2)。随着原子序数增加颜色趋于加深， Li_2O 和 Na_2O 是纯白色的， K_2O 是浅黄白色的， Rb_2O 是亮黄色的，而 Cs_2O 是桔黄色的。这些化合物对热颇稳定，约 500°C 以下其热分解不明显。纯 Li_2O 最好在 450°C 通过 Li_2O_2 热分解制备 (见下文)， Na_2O 则用 Na_2O_2 或 NaOH ，最好是 NaNO_2 与金属钠反应获得。



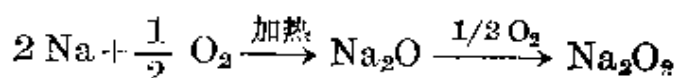
在最后一个反应里，钠可以用叠氮化钠 NaN_3 替代而得到相同的产物。其它碱金属的正常氧化物可类似地制取。

过氧化物 M_2O_2 含有与 F_2 等电子的过氧离子 O_2^{2-} 。 Li_2O_2 在工业上通过 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与过氧化氢反应，然后在减压下缓慢加热使过氧化物脱水而制得：



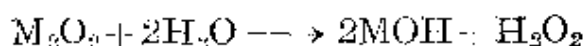
Li_2O_2 是热力学上稳定的、白色的晶形固体，热至 195°C 以上才分解成 Li_2O 。

Na_2O_2 是浅黄色粉末。在限量供应干燥氧气 (空气) 的情况下，Na 先氧化成 Na_2O ，然后进一步反应才获得 Na_2O_2 ：

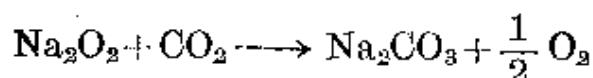
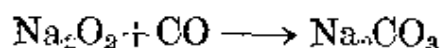


用这种方法制备纯净的 K_2O_2 ， Rb_2O_2 和 Cs_2O_2 很困难，因为它们容易进一步被氧化成超氧化物 MO_2 。以 NO 氧化这些金属也已用过，

但是最好的方法是在液氮溶液中定量地氧化这些金属 (§ 4.2.6)。这些过氧化物可以看作是二元酸 H_2O_2 的盐, 因此它们与酸或水反应, 定量地释放出 H_2O_2 :



过氧化钠在工业上作为纤维、纸浆、木材等的漂白剂, 它作为强氧化剂也得到广泛的应用。过氧化钠与粉末状的铝或炭发生爆炸反应, 与炽热的硫发生反应, 并使许多有机液体着火。过氧化钠与一氧化碳反应生成碳酸盐, 与 CO_2 反应释放出氧气(在潜水员、消防员及潜水艇的供氧设备中有重要应用, 而宇航密封舱则用较轻的 Li_2O_2):



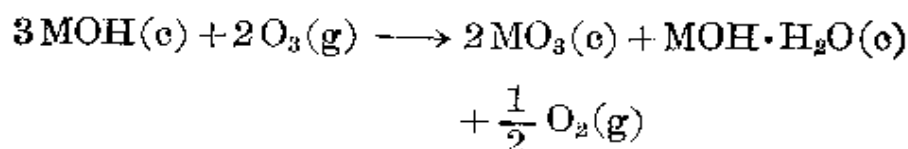
氧气或可氧化的物质不存在时, 过氧化物(Li_2O_2 除外)是稳定的, 达到相当高的温度才发生热分解, 例如 Na_2O_2 和 Cs_2O_2 分别在约 675°C 和约 590°C 时才分解。

超氧化物 MO_2 含有顺磁性的离子 O_2^- , 只有大的阳离子如 K^+ , Rb^+ , Cs^+ (及 Sr^{2+} , Ba^{2+} 等)存在时, O_2^- 才稳定。 LiO_2 在 15 K 时通过母体隔离实验才能制得。对 NaO_2 来说, 其存在的确切证据是通过 O_2 与溶于液氮中的 Na 反应而首次获得的。纯的 NaO_2 可以用 Na 在 450°C 和 $1.52 \times 10^4\text{ kPa}$ 压力下与 O_2 反应得到。相形之下, 较重的碱金属在空气中燃烧的正常产物就是超氧化物 KO_2 (桔黄色), 熔点为 380°C ; RbO_2 (深棕色), 熔点为 412°C ; CsO_2 (桔黄色), 熔点为 432°C 。由于 O_2^- 离子可任意转动位置, NaO_2 具有三种晶体结构: 在低温时为白铁矿的结构 (§ 15.2.1), 在 -77°C 和 -50°C 之间为黄铁矿结构 (§ 15.2.1), 在 -50°C 以上

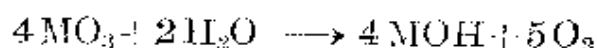
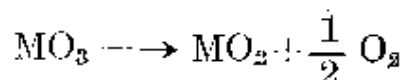
为假 NaCl 结构。同类的较重超氧化物在室温下采取四方晶系的 CaO_2 结构,而在高温时为假 NaCl 结构。

倍半氧化物“ M_2O_3 ”是顺磁性的深色粉末,它们可由 MO_2 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 细心热分解制取,也可以通过氧化这些金属的液氨溶液,或有控制地氧化过氧化物得到,而且它们被看成是过氧根及二超氧根配合物 $[(\text{M}^+)_4(\text{O}_2^{2-})(\text{O}_2^-)_2]$ 。不过它们明显地结晶成立方系晶体的事实则意味着三个 O_2^- 具有等价性,其结构值得进一步研究。

$\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ 和 Cs 的臭氧化物 MO_3 是在低温下通过 O_3 与粉末状无水 MOH 反应,并用液氨提取而得到的红色固体:



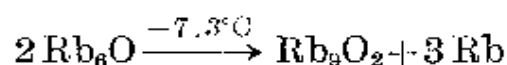
在类似条件下, Li 得到的是 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{O}_3$, 如欲除去配位的 NH_3 , 该化合物便分解, 这再次突出了阳离子的大小对所连接的氧阴离子的稳定起重要作用。在常态下, 臭氧化物缓慢地分解成氧和超氧化物, 但在水解时, 它们似乎直接变成氢氧化物:



除了上述的固定氧化态为 +1 碱金属氧化物 M_2O , M_2O_2 , M_4O_6 , MO_2 和 MO_3 之外, 铷和铯还形成低氧化物, 其中金属的形式氧化态相当低。自从上世纪末到本世纪初以来, 就已知有一些这样的令人好奇的化合物, 但是只在最近才通过单晶的 X-射线分析解释了它们的结构²⁵。低温下 Rb 的不完全氧化得到 Rb_0O , 它在

²⁵ A. Simon, The crystal structure of Cs_7O , Rb_9O_3 , *Naturwiss.* **58**, 622~23 (1971); *Z. anorg. Chem.* **395**, 301 (1973). See also A. Simon, Structure and bonding in alkali metal suboxides, *Struct. Bonding* **36**, 81~127 (1979).

-7.3°C 以上分解而得到有铜的颜色的金属晶体 Rb_9O_2 ;



Rb_9O_2 遇 H_2O 燃烧。在 40.2°C , Rb_9O_2 发生熔化而得到 $2\text{Rb}_2\text{O} + 5\text{Rb}$, 生成固液两种成分。 Rb_9O_2 的结构包括两个共享一个公用面的 ORb_6 八面体(图 4.5)。因此它具有反式- $[\text{Tl}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 结构。在这种结构单元里, $\text{Rb}-\text{Rb}$ 的距离仅为 352 pm (与此相比, 金属 Rb 中为 485 pm), 而这些原子团之间 $\text{Rb}-\text{Rb}$ 的最近距离是 511 pm , $\text{Rb}-\text{O}$ 的距离约为 249 pm , 比常用离子半径之和(289 pm)小得多。该氧化物的金属特征来自至少五个过剩的电子(超过简单计算所需要的数目)。晶体 Rb_6O 有一个含 4 个化学式单元即 Rb_{24}O_4 的晶胞, 其结构是由 Rb_9O_2 层与平行于(001)面的密堆积金属原子层交错所组成, 从而得到结构式 $[(\text{Rb}_9\text{O}_2)\text{Rb}_3]$ 。

铯形成一个范围更广泛的低氧化物系列: Cs_7O , 青铜色, 熔点为 $+4.3^\circ\text{C}$; Cs_4O , 红紫色, $>10.5^\circ\text{C}$ 分解; Cs_{11}O_3 , 紫色晶体, 熔点为 52.5°C (存有固液两种成分); 以及 Cs_{3+x}O (一种非化学计量的物相), 直到 Cs_4O , 166°C 分解。 Cs_7O 与 O_2 及 H_2O 猛烈反应, 且发现 Cs_7O 的单元晶胞是 Cs_{21}O_3 即 $[(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{Cs}_{10}]$, Cs_{11}O_3 单元包

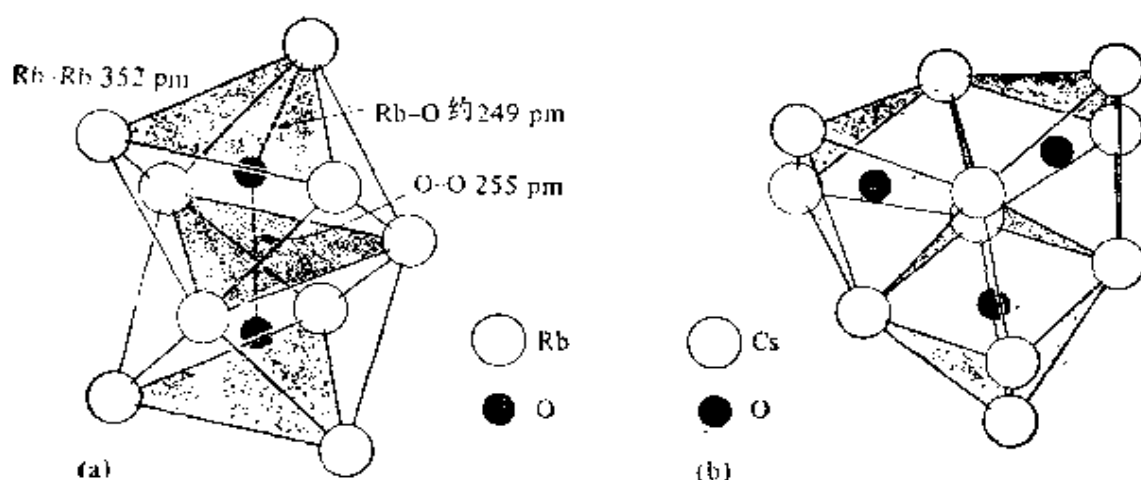


图 4.5 (a) 在 Rb_9O_2 及 Rb_6O 中共面双八面体 Rb_9O_2 原子团
(b) 在 Cs_7O 中共面的三个八面体 Cs_{11}O_3 原子团

括 3 个八面体的 OCs_6 组合, 每个八面体共享两个毗邻的面, 以形成如图 4.5(b) 所示的“三角形”组合。这些组合沿(001)面形成链, 并被其它的铯原子包围。在 Cs_{11}O_3 单元里, $\text{Cs}-\text{Cs}$ 的距离仅为 376 pm, 而单元之间 $\text{Cs}-\text{Cs}$ 距离为 527 pm; 这后一个距离也是 $[(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{Cs}_{10}]$ 晶胞中每个 Cs_{11}O_3 单元里的 Cs 与其它 10 个 Cs 原子之间的最短距离, 这近似于金属 Cs 里原子之间的距离。其它 3 种低氧化物的结构更复杂, 但所幸我们已认识到铯至少形成 9 种晶体氧化物, 它们的结构用一般的成键类型就可以合理地说明。

4.3.4 氢氧化物

在一般操作条件下, 蒸发 LiOH 水溶液便得到氢氧化锂的一水合物, 后者在惰性气氛或减压情况下加热, 很容易脱去水。 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 具有由双链构成的结构, 其中 Li 和 H_2O 都有 4 个最近的配位体(图 4.6a); Li 被 2 个 OH 和 2 个 H_2O 成四面体配位, 且每个四面体共享一个边(2OH)和两个角(2 H_2O)以形成被氢键横向结合的双链。每个 H_2O 分子被来自相同链上的 2 个 Li 和来自其它链上的 2 个 OH 成四面体配位。无水 LiOH 具有共边 $\text{Li}(\text{OH})_4$ 四面体的层状品格[图 4.6(b)], 其中同一平面里的每个 Li 被 4 个 OH 成四面体形包围, 每个 OH 有位于同一侧的 4 个 Li 作近邻; 中子衍射实验表明, 层内的 O—H 键是正常的, 而层之间并没有氢键。

较重碱金属的氢氧化物的许多水合物均已由其水溶液制得(如 $\text{NaOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=1, 2, 3, 4, 5$ 和 7), 但是几乎没有详尽的结构资料可用。无水氢氧化物全都表明 OH 基的定位会对其结构产生影响¹⁰, 而且对于 KOH 和 RbOH 来说, 有弱氢键 O—H—O 的迹象。熔点实际上比其卤化物的低, 从 LiOH 的 471°C 降低到

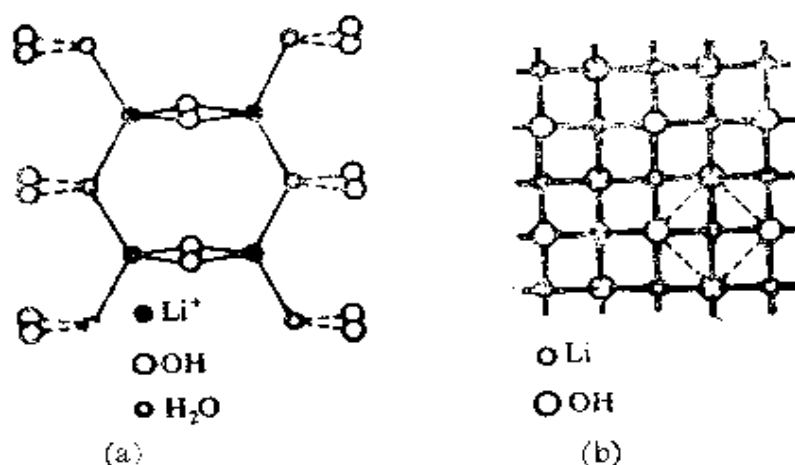


图 4.6 (a) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的双链结构
(b) 无水 LiOH 的层状结构

CsOH 的 272°C 。

碱金属的氢氧化物是所有氢氧化物中最强的碱。它们与酸反应形成盐，与醇反应形成醇盐。它们容易吸收 CO_2 和 H_2S 形成碳酸盐(或碳酸氢盐)和硫化物(或硫氢化物)，广泛地用于除去石油产品中的硫醇。两性氧化物如铝、锌、锡和铅的氧化物与 MOH 反应生成铝酸盐、锌酸盐、锡酸盐和铅酸盐，甚至 SiO_2 (及硅酸盐玻璃)也被 MOH 侵蚀。

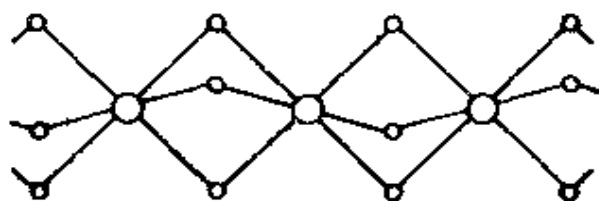
LiOH 的生产和利用已经讨论过了 (§ 4.2.2)。巨大吨位的 NaOH 和 KOH 可通过电解其盐水生产，这些化学物质在工业上的重要性前面也已提到过 (§ 4.2.2)。

4.3.5 含氧酸盐及其它化合物

碱金属的许多二元化合物及假二元化合物在其它元素的化学范围里讨论更为方便，故推移到以后各章去讨论，它们是硼化物 (§ 6.3)，石墨夹层化合物 (§ 8.3)，碳化物、氰化物、氰酸盐等 (§ 8.4, § 8.8)，硅化物 (§ 9.3.1)，锆化物 (§ 10.3.6)，氮化物、臭氧氧化物和氨基化物 (§ 11.3.1)，磷化物 (§ 12.3.1)，砷化物 (§ 13.3.1)，硫化物 (§ 15.2.1)，硒化物和碲化物 (§ 16.2.1)，多卤

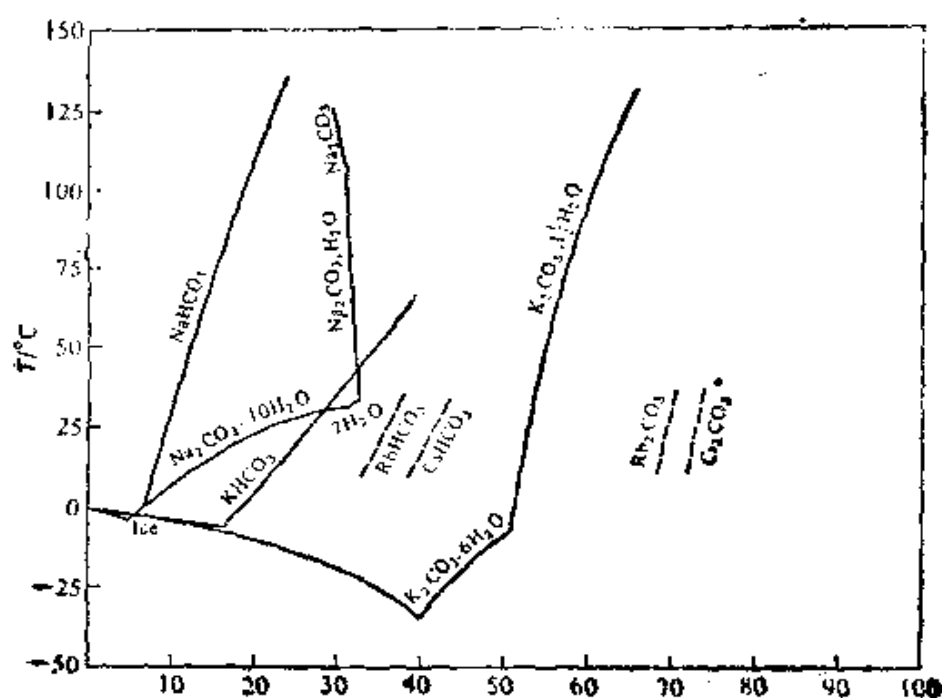
化物 (§ 17.2.4) 等等。同样，碱金属实际上能与一切含氧酸形成稳定的盐，这些也将在以后各章中讨论。

锂盐表现出很大的形成结晶水合物的倾向，其中三水合物特别普遍，即 $\text{LiX} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_3, \text{ClO}_4, \text{MnO}_4, \text{NO}_3, \text{BF}_4$ 等)。在绝大多数水合物里，Li 被 6 个 H_2O 配位而形成共面的八面体链：



相反， Li_2CO_3 是无水的且微溶于水 (25°C 时按质量计为 1.28%，即 $0.17 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)。锂的硝酸盐也是无水的，但易吸水且溶解度大得多 (在 25°C 时按质量计为 45.8%，即 $6.64 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)。

较重的碱金属形成各种各样的水合碳酸盐、碳酸氢盐、倍半碳酸盐以及这些水合盐的混合金属碳酸盐，如 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{NaHCO}_3$, $\text{NaKCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 等。这些盐系统均很详细地研究过，因为它们在工业上和地球化学上十分重要 (见下面的专题资料)。某些溶解度数据见图 4.7，它表明 Rb_2CO_3 和 Cs_2CO_3 有可观的溶解度，而相应的碳酸氢盐的溶解度却较低。 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 系统中，相的复杂关系较详细地表示在图 4.8 中。这种不同的化学计量关系反映出以不同方式来完成电荷平衡、最佳配位多面体及氢键。例如， $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 有两种类型的 6-配位的 Na，其中一半的钠被 1 个 H_2O 和 5 个来自 CO_3 基的氧包围，而另一半的钠被 2 个 H_2O 和 4 个来自 CO_3 基的氧环绕。碳酸钠的十水合物则含有 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]$ 八面体组合，后者共边而成对地连起来构成 $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ 。碳酸氢钠 NaHCO_3 具有由不



MHCO₃ 或 M₂CO₃ 的质量百分数

图 4.7 碱金属的碳酸盐和碳酸氢盐的溶解度

(H. Stephen and T. Stephen, *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Vol. 1, Part 1, Macmillan, New York.)

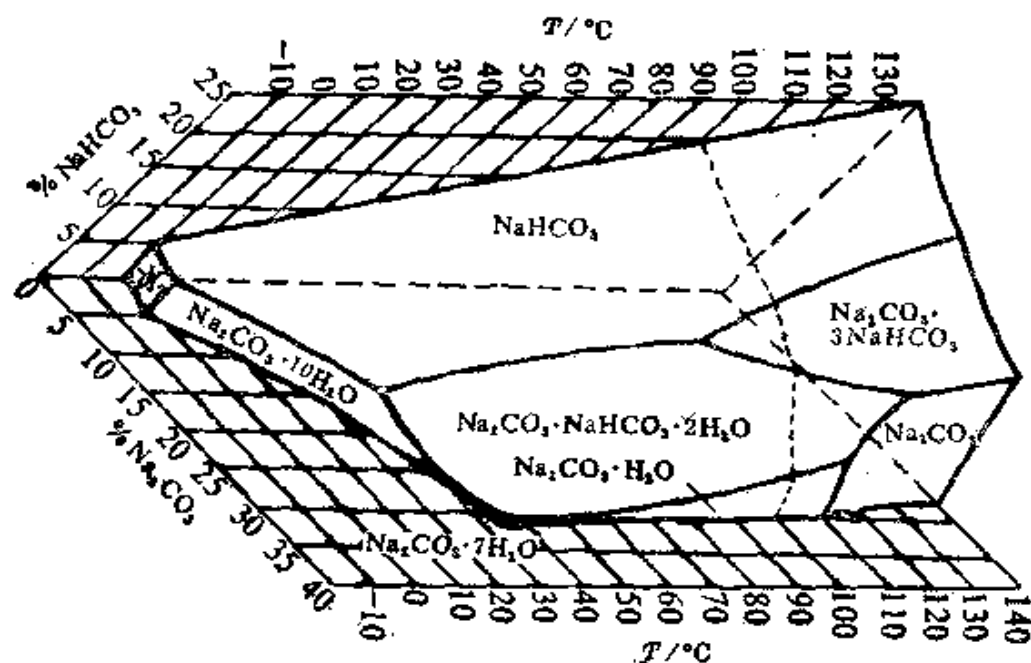


图 4.8 Na₂CO₃-NaHCO₃-H₂O 三元相图

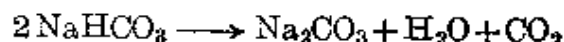
(据下列资料中的图画成: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 18, Interscience, New York, 1969, p. 466.)

对称 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 键(261 pm)形成的、无限的一维 HCO_3^- 链状结构, 这些链再被钠离子横向连接在一起。倍半碳酸钠 $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中具有由短的对称键 $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ (253 pm)成对地连接起来的碳酸根离子, 同时由较长的键 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (275 pm)将这些碳酸根离子对与水分子连接起来。对于其它碱金属的碳酸盐来说, 也知道含有类似的相。

碳酸钠、氢氧化钠及硫酸钠的生产和应用

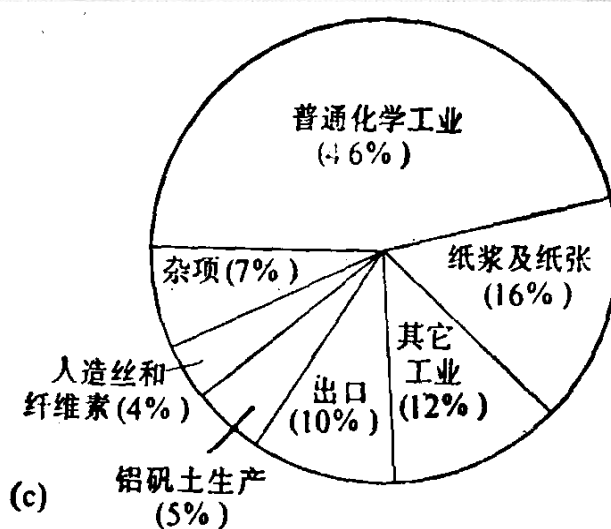
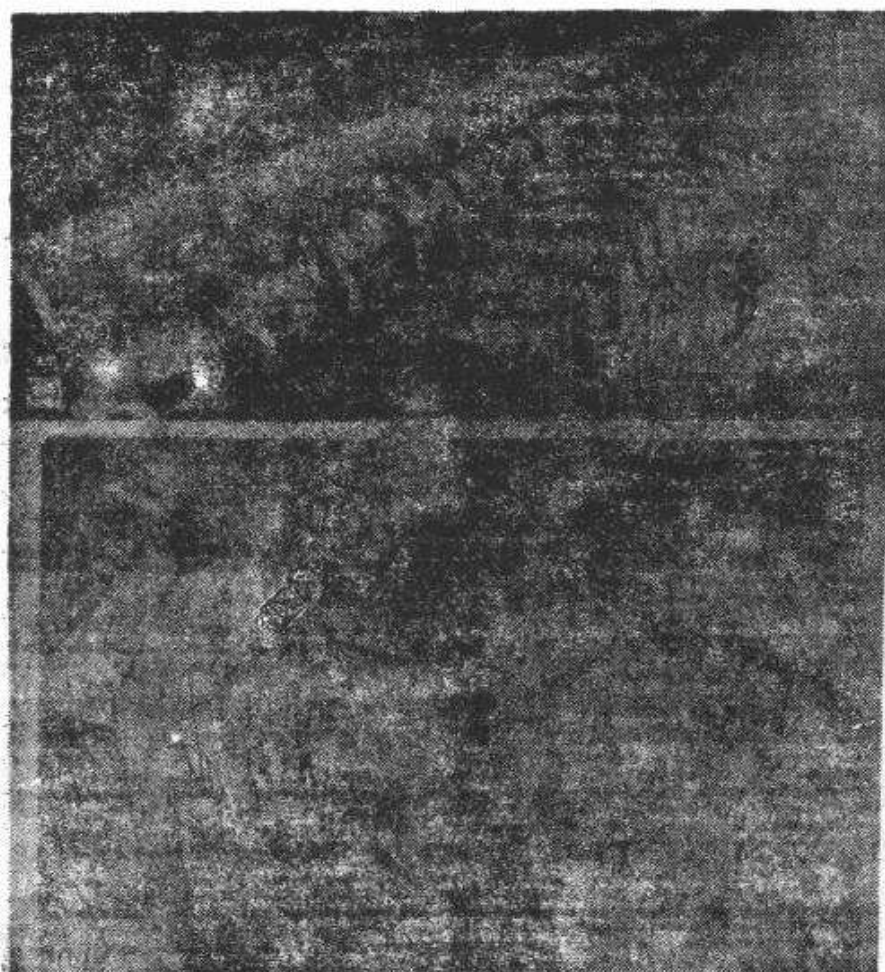
Na_2CO_3 (苏打粉)在许多方面(如生产纸浆、肥皂、洗涤剂)可与 NaOH 相互替换使用, 这为氯碱工业提供了宝贵的灵活性。所生产的近一半 Na_2CO_3 用于玻璃工业。一种正在开发的应用是减轻由于电厂及其它大燃烧炉的烟囱气所引起的硫污染: 将粉末状的 Na_2CO_3 与燃料一起喷进去, 它们与 SO_2 反应而产生象 Na_2SO_3 那样的固体, 这些固体很容易借助过滤或沉降而除去。1974年, Na_2CO_3 的世界产量为 2200 万吨, 居首位的五国是美国、苏联、法国、联邦德国和日本, 它们共占总产量的 70% 以上。绝大多数 Na_2CO_3 是合成的(Solvay 法), 但值得注意的是天然碳酸钠(天然碱)的应用正日益增长, 特别是在美国, 天然碳酸钠现在占所生产 Na_2CO_3 产量的一半以上。单在怀俄明州的格林河里, 碳酸钠矿物的储量就超过 10^{10} 吨, 矿床厚达 3 m 左右, 面积超过 2300 km^2 。

早先, Na_2CO_3 广泛地用作“洗涤苏打”, 但是, 现在由于家庭应用了各种洗涤剂, 这一市场业已消失。然而, 其相关化合物 NaHCO_3 仍在使用, 特别是由于在 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 温度范围内它很容易分解:



美国的年产量约为 20 万吨, 其中 40% 用于发酵粉配方, 15% 用于化学试剂生产, 12% 用在药品里, 10% 用在灭火器中。

烧碱(NaOH)是最重要的工业碱。烧碱可通过电解食盐水大规模生产 (§ 4.2.2), 单在美国其年产量超过 1100 万吨。照片 4.3(a)展示的是得克萨斯州拉波特某工厂成排的电解槽, 由此说明其生产的规模。电解后, 碱溶液在巨大的串联蒸发器中浓缩。照片 4.3(b)展示的是匹兹堡玻璃板公司(PPG) Lake Charles 工厂的蒸发器。这些蒸发器也许是世界上最大的, 其高为



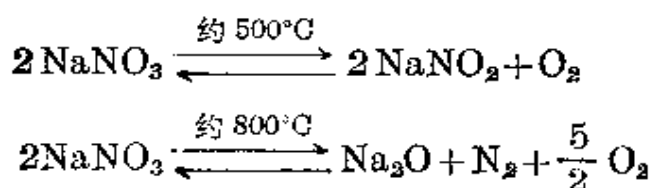
照片 4.3 (a) 得克萨斯州拉波特 Diamond Shamrock 氯碱工厂里成排的电解槽 (b) 匹兹堡玻璃板公司 Lake Charles 工厂的巨大串联蒸发器 (c) 苛性钠的使用分配

41 m, 直径达 12 m。生产的烧碱将近一半直接用于化工生产[照片 4.3(c)], 主要用于中和酸, 生产酚、间苯二酚、 β 萘酚等, 以及用于生产次氯酸钠、磷酸钠、硫化钠和铝酸钠等。

盐饼(Na_2SO_4)是利用 H_2SO_4 生产 HCl 的一种副产品, 也是用 NaOH 中和生产过程中剩余 H_2SO_4 的许多工业操作的最终产品。长期以来, 盐饼没有什么用处, 但是现在却是造纸工业的主要支柱, 它是制造棕色包装纸和波纹纸、牛皮纸生产过程中的关键性化学药品。在很热的 Na_2SO_4 碱性溶液中, 蒸煮碎木片或锯末使木质素(一种将木纤维粘在一起的棕色树脂成分)溶解, 并游离出作为纸浆的纤维素纤维, 然后送入成纸网板。剩下的溶液蒸发到可以燃烧, 从而为工厂生产蒸汽和为蒸发供热。在燃烧火焰中残余下来的熔融 Na_2SO_4 和 NaOH 可重复使用。1974 年 Na_2SO_4 的世界总产量约为 420 万吨(45% 是天然的, 55% 是合成的)。其中大多数(约 70%)用于造纸工业, 较少量的用于生产玻璃和洗涤剂(各约 10%)。水合物 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 称为芒硝, 现在比以前用得少些。有关 Na_2CO_3 , NaOH 和 Na_2SO_4 工业生产及应用的进一步资料可以从下列文献得到: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd edn., Vol. 1, 1963, pp. 707—58; Vol. 18, 1969, pp. 432—515。

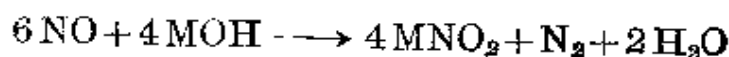
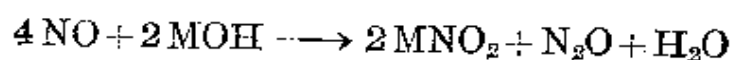
碱金属硝酸盐可以通过硝酸水溶液与适当的氢氧化物或碳酸盐直接反应制取。 LiNO_3 用于鲜红色曳光管和信号显示器。 NaNO_3 的大矿层(硝石)在智利发现, 它可能是通过细菌分解小的海生有机物形成的。起初产生的 NH_3 大概被氧化成亚硝酸和硝酸, 然后它们与溶解的 NaCl 反应。 KNO_3 原先是通过 NaNO_3 与 KCl 的复分解作用制取的, 但现在作为合成氨硝酸工业的一部分而直接得到。

碱金属硝酸盐是低熔点的盐, 它们在约 500°C 以上分解并释放出氧气, 例如,

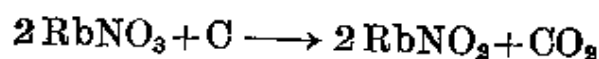
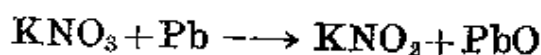


如所预料,硝酸盐的热稳定性随碱金属原子量增大而增强。硝酸盐已广泛地用作熔融盐浴和热传递介质,如1:1的 LiNO_3 和 KNO_3 的混合物在 125°C 熔化,40% NaNO_2 ,7% NaNO_3 和53% KNO_3 的三元混合物可在其熔点 142°C 一直到约 600°C 的范围内使用。

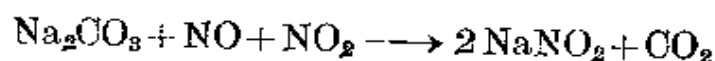
相应的亚硝酸盐 MNO_2 可以通过 MNO_3 如上所示的热分解制备,或者借助 NO 与氢氧化物反应制取:



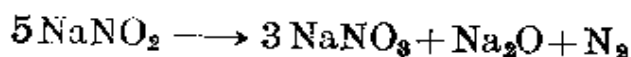
也可利用硝酸盐的化学还原得到:



NaNO_2 的工业生产是通过 Na_2CO_3 水溶液吸收氮的氧化物实现的:



碱金属的亚硝酸盐是易吸湿的、白色的结晶,它们在水中极易溶解,在没有空气时受热会歧化:



NaNO_2 除了与硝酸盐一起用于热传递熔融盐浴外,更多的是用于生产偶氮染料及其它有机氮的化合物,也作为防腐剂而用于肉的处理。

碱金属的其它含氧酸盐在以后各章再讨论,它们是硼酸盐 (§ 6.8.2),硅酸盐 (§ 9.3.5),亚磷酸盐和磷酸盐 (§ 12.3.6),亚硫酸盐、硫酸氢盐、硫代硫酸盐等 (§ 15.2.6),亚硒酸盐、硒酸盐、亚碲酸盐及碲酸盐 (§ 16.2.6),次卤酸盐、亚卤酸盐、卤酸盐及高卤酸盐 (§ 17.2.8) 等。

4.3.6 配合物、冠状化合物及穴状化合物^{26~28}

近几年里,碱金属配位化学出现了振奋人心的发展,这使得过去基本上象是预言的和拟议中的化学领域完全面貌一新。传统的看法已经加深了对阳离子 M^+ 配位能力很弱的主要印象,并且已用 M^+ 的体积较大、电荷较低从理论上作了说明。按照这种观点,配合物的稳定性应按 $Li > Na > K > Rb > Cs$ 的次序降低,这种情况倒是经常可以观测到的。然而,对配合物在水溶液中的生成常数来说已知的也有相反的次序,例如硫酸盐、过硫酸盐、硫代硫酸盐及六氰合铁酸盐的碱金属弱配合物在水溶液中的生成常数就是这样²⁷。正如前面一节讨论过的那样,还知道碱金属能形成为数众多的水合物或水配合物,而且存在着一定的(尽管比较小的)形成氨配合物(如 $[Li(NH_3)_4]I$) 的倾向。其它意义明确的配合物包括有极稳定的加合物 $LiX \cdot 5Ph_3PO$, $LiX \cdot 4Ph_3PO$ 和 $NaX \cdot 5Ph_3PO$ (此处 X 是一种大的阴离子,如 I , NO_3 , ClO_4 , BPh_4 , SbF_6 和 $AuCl_4$ 等); 这些化合物在 $200 \sim 315^\circ C$ 范围内熔化,对空气和水(不溶)是稳定的。它们可能都含有四面体离子 $[Li(OPPh_3)_4]$, 这已被化合物 $LiI \cdot 5Ph_3PO$ 的 X-射线晶体衍射图所证实; 第五个分子 Ph_3PO 是未配位的。在 $LiCl \cdot C_4H_8O_2$ 中, Li 被 2 个 Cl 和来自不同的二噁烷分子的 2 个氧原子成四面体配位(图 4.9)①; 欲满足

²⁶ P. N. Kapoor and R. O Mehrotra, Coordination compounds of alkali and alkaline earth metals with covalent characteristics, *Coord. Chem. Rev.* 14, 1~27 (1974).

²⁷ D. Midgley, Alkali metal complexes in aqueous solution, *Chem. Soc. Revs.* 4, 549~68 (1975).

²⁸ N. S. Poonia and A. V. Bajaj, Coordination chemistry of alkali and alkaline earth cations, *Chem. Revs.* 79, 389~445 (1979).

① 译者注:二噁烷 $OCH_2CH_2OCH_2CH_2$ 又名二氧杂环己烷。

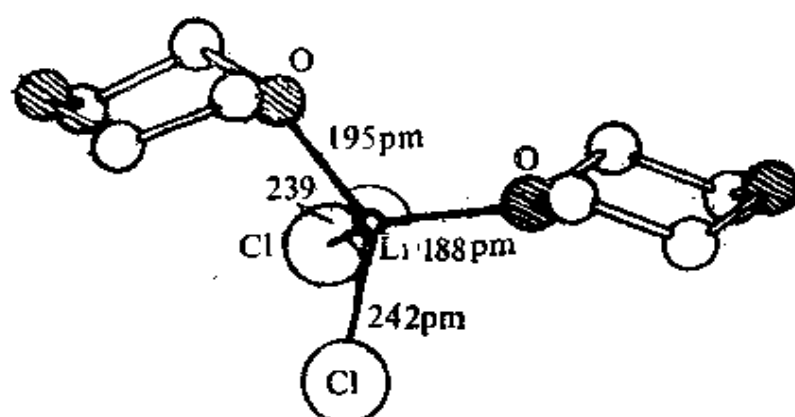


图 4.9 $\text{LiCl} \cdot \text{O}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 中 Li 为 2Cl 和 $2\text{O}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 配位
(角度: $\text{OLiO} = 115.6^\circ$, $\text{CLiCl} = 113.4^\circ$, $\text{CLiO} = 105.8^\circ \sim 108.6^\circ$)
[引自: F. Durant, Y. Gobillon, P. Piret, and M. van Meerssche,
Bull. Soc. Chim. Belg. **75**, 52 (1966).]

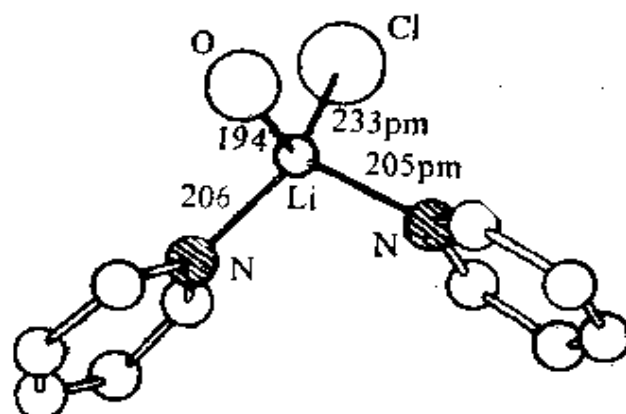


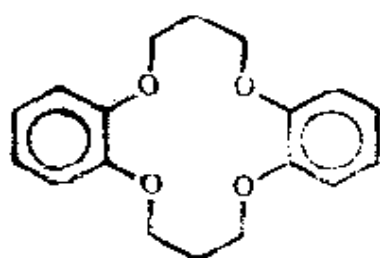
图 4.10 四面体配合物 $[\text{LiCl}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ 的结构
(角度: $\text{CLiN} = 107.6^\circ$, $\text{NLiN} = 107.5^\circ$, $\text{OLiCl} = 117.9^\circ$)
[引自: F. Durant, P. Piret, and M. van Meerssche,
Acta Cryst. **22**, 52 (1967).]

正确的化学计量关系, 每个 Cl 和每个二噁烷都要被 2 个 Li 配位。吡啶加合物 $\text{LiCl} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 也以四面体的 Li 为特征 (图 4.10), 配合物 $[\text{LiCl}(\text{OH}_2)\text{Py}_2]$ 的分子主要靠 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ 键 (313 ~ 315 pm) 结合在一起。

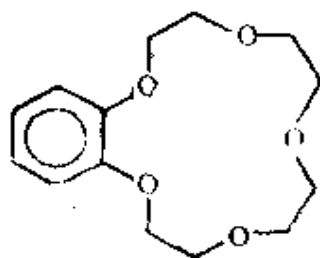
在 $\text{LiCl} \cdot 2\text{en}$ 和 $\text{LiBr} \cdot 2\text{en}$ 中 ($\text{en} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 每个 Li 都被 4 个 N 成四面体包围, 这 4 个 N 来自 3 个 en, 其中 1 个 en 分子以“弯曲的”形式与锂离子螯合, 另 2 个 en 分子以“相

反的”方向与锂离子连成无限的链状结构，这些链由 $N-H-X$ 键结合在一起。在 $NaBr \cdot 2MeCONH_2$ 中具有更为复杂的结构，每个 Na 被同一个平面的 4 个氧原子和 2 个“反位的”Br 成八面体配位；该八面体靠共用公共面 O_2Br 形成无限的链状结构，链之间有 $N-H-Br$ 键， $Na-Br$ 键长为 $299 \sim 312$ pm， $Na-O$ 平均键长为 235 pm（在水合物中）， $N-H-Br$ 键长为 $340 \sim 354$ pm。

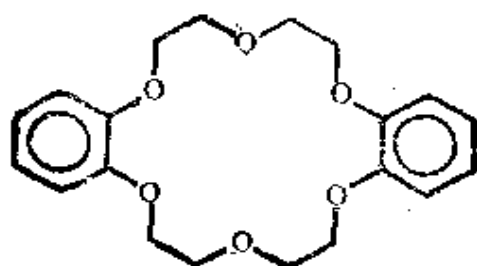
1925 年，N. Sidgwick 及其学生首次制得了含有机整合剂（如水杨醛、 β -双酮酯）的配合物，此后越来越多地描述过这类化合物。当用生成平衡常数度量时，这些配合物的稳定性相当的低，而且几乎总是按照 $Li > Na > K$ 的序列降低。1967 年当 C. J. Pederson 宣布合成了几种大环多醚，证明了这些大环多醚与碱金属和其它阳离子形成稳定配合物之后²⁹，情况发生了显著的变化。



二苯并-14-冠醚-4



苯并-15-冠醚-5



二苯并-18-冠醚-6

图 4.11 某些典型冠醚的结构(非平面)示意图

²⁹ C. J. Pedersen, *Cyclic polyethers and their complexes with metal salts*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2495, 7017—36 (1967). See also C. J. Pedersen and H. K. Frensdorff, *Angew. Chem., Int. Chem. (Engl.)*, **11**, 16~25.

发现这些配合物的稳定性取决于醚氧原子的数量及几何排布，特别取决于可能配位的多面体的大小和形状（与阳离子的大小比较）。因此，稳定性可能以某一特殊的阳离子为最高，对 M^+ 来说，经常是 K，有时是 Na 和 Rb，而不是 Li。这样的“冠状”醚的典型例子如图 4.11 所示，词头的数字表示杂环上的原子数，词尾的数字则表示醚的氧原子数。其中芳香环可以被取代，被蔡基置换或被还原成环己基衍生物。供配位的“空穴大小”取决于环上的原子数，表 4.3 将“空穴大小”与常用的离子直径作了比较。

表 4.3 离子直径与冠醚“空穴大小”的比较

阳离子	离子直径/pm	多醚环	“空穴大小”/pm
Li^+	152	14-冠-4	120~150
Na^+	204	15-冠-5	170~220
K^+	276	18-冠-6	260~320
Rb^+	304	21-冠-7	340~430
Cs^+	334	—	—

许多这类配位化合物的 X-射线晶体结构现在业已确定。有代表性的例子如图 4.12 所示，由此可以很清楚地看到，至少对于比较大的阳离子来说，其配位饱和性及成键方向性与许多过渡元素的配合物相比是很不重要的因素^{30,31}。对这些配位体的更大兴趣是由于它们用于生物化学模拟而引起的，因为它们有时与天然产生的、中性的、大环抗菌素（如缬氨霉素、单活菌素、无活性菌素、尼日利亚菌素、恩镰孢菌素）的性能极其相似³²。它们还可能阐明

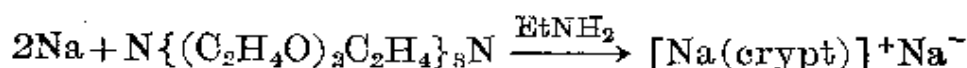
³⁰ J.-M. Lehn, Design of organic complexing agents. Strategies towards properties, *Struct. Bonding* **16**, 1~69 (1973).

³¹ M. R. Truter. Structures of organic complexes with alkali metal ions, *Struct. Bonding* **16**, 71~111 (1973).

³² W. Simon, W. E. Morf, and P. Ch. Meier, Specificity for alkali and alkaline earth cations of synthetic and natural organic complexing agents in membranes, *Struct. Bonding* **16**, 113~60 (1973).

生物系统对钠和钾之间令人费解而又高效率的选择性^{32,33}。

另外还有一组非常有效的配位体,最近已用作配位碱金属阳离子,它们是些大的双环穴状化合物,其中有代表性的是 $N\{(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2\}_3N$ [图 4.13(a)]。它形成配合物 $[Rb(crypt)]CNS \cdot H_2O$ (crypt 即“穴状配位体”),在这里配位体用双帽三棱柱形配位多面体将阳离子包封起来 [图 4.13(c), (d)]。这样的配合物在溶剂萃取、相转移催化³⁴、稳定不寻常的或活性的氧化态,以及促进用别的方式未必能进行的反应等方面正得到越来越多的应用。例如在 $EtNH_2$ 存在时,Na 与穴状化合物反应,生成了第一种含 Na^+ 的钠盐³⁵:



该 Na^+ 距最近的 N 为 555 pm, 离最近的 O 为 516 pm, 这说明在此结构中它是一个独立的实体。在有机反应中,亲脂配位体封住阳离子可以增强阴离子的亲质子活性,促使双分子解体,利于被 MnO_4^- 氧化,甚至有可能对实际上“自由的”碳阴离子进行化学研究。

大环尽管作为多齿配位体十分有效,然而它们对于生产稳定

³² R. M. Izatt, D. J. Eatough, and J. J. Christensen, Thermodynamics of cation-macrocyclic compound interaction, *Struct. Bonding* **16**, 161~89 (1973).

³⁴ W. P. Weber and G. W. Gorkel, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Vol. 4 of *Reactivity and Structure*, Springer-Verlag, 1977, 250pp. R. C. F. Jones, Phasetransfer catalysis, Chap. 10 in *General Synthetic Methods*, Vol. 1, pp. 402~23, 1978, Chem. Soc. Specialist Periodical Report. C. M. Starks and G. Liotta, *Phase Transfer Catalysis*, Academic Press, New York, 1978, 365pp. F. Montanari, D. Landini, and F. Rolla, Phase-transfer catalysed reactions. *Topics in Current Chemistry* **101**, 149~201 (1982).

³⁵ J. L. Dye, J. M. Cerase, M. T. Lok, B. L. Barnett, and F. J. Tehan., A crystalline salt of the sodium anion (Na^-), *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 608-9 7203-8 (1974). J. L. Dye, Compounds of alkali metal anions. *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **18**, 587~98 (1979).

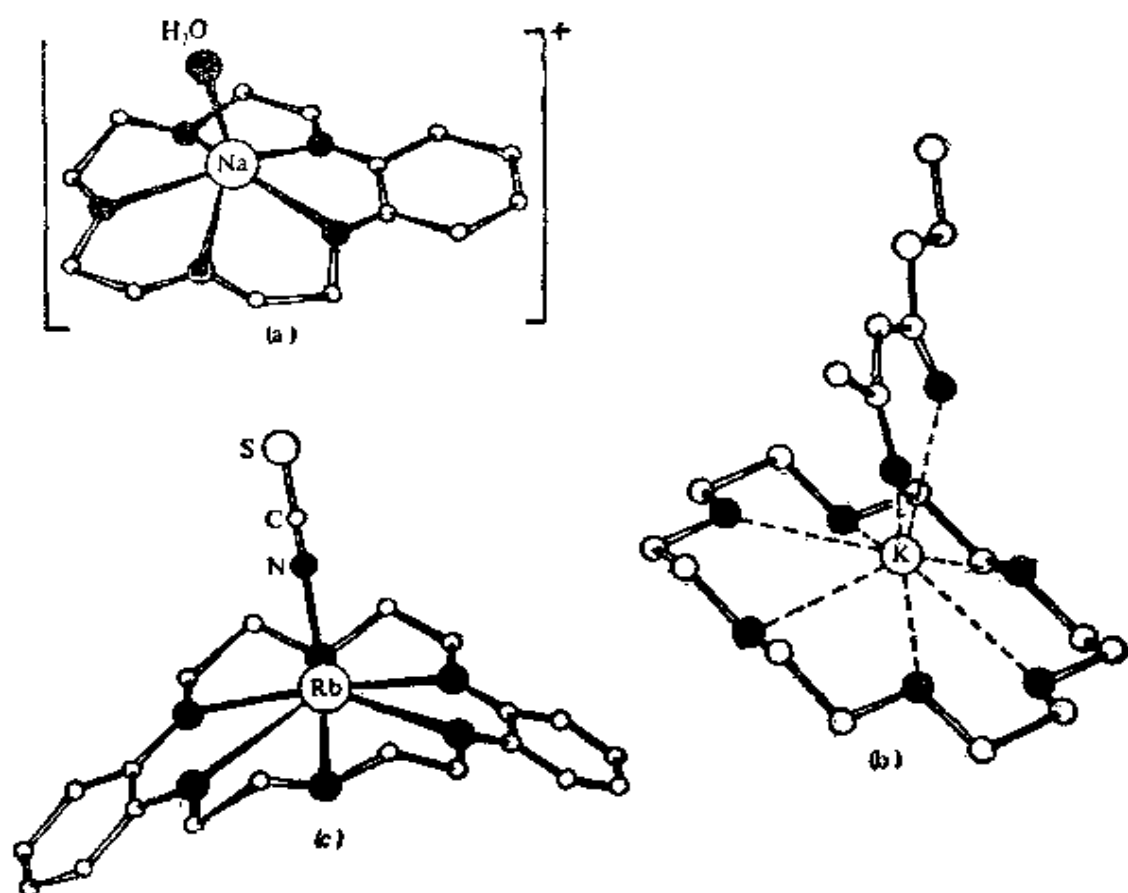


图 4.12 碱金属阳离子的典型冠醚配合物的分子结构

- (a) 在钠的水-苯并-15-冠-5 中 Na 被 6 个氧原子以五角锥形配位
 (b) 在 18-冠-6 合钾的乙基乙酰醋酸盐烯醇盐中 K 被 8 个氧原子
 不对称地配位
 (c) RbNCS 离子对被双苯并-18-冠-6 所配位，从而在 Rb 周围得
 到一个七重配位。

的碱金属配合物并不是必需的；既要失去配位能力又要具备组成上的灵活性时，可以通过合成带有 2~6 个硫多醚侧基的苯衍生物 $C_6H_6-nR_n$ 来实现（此处 R 是 $-SC_2H_4OC_2H_4OMe$, $-S(C_2H_4O)_2Bu$ 等）。这种“章鱼形”的配位体比冠醚配位体更有效，它在（多价）螯合碱金属阳离子时经常象穴状配位体一样有效³⁶。实际上，没有太大的必要在所有情况下都引用有机配位体，因为业已证实，一个

³⁶ F. Vögtle and E. Weber, Octopus molecules, *Angew. Chem., Int. Edn.* (Engl.) **13**, 814~15 (1974).

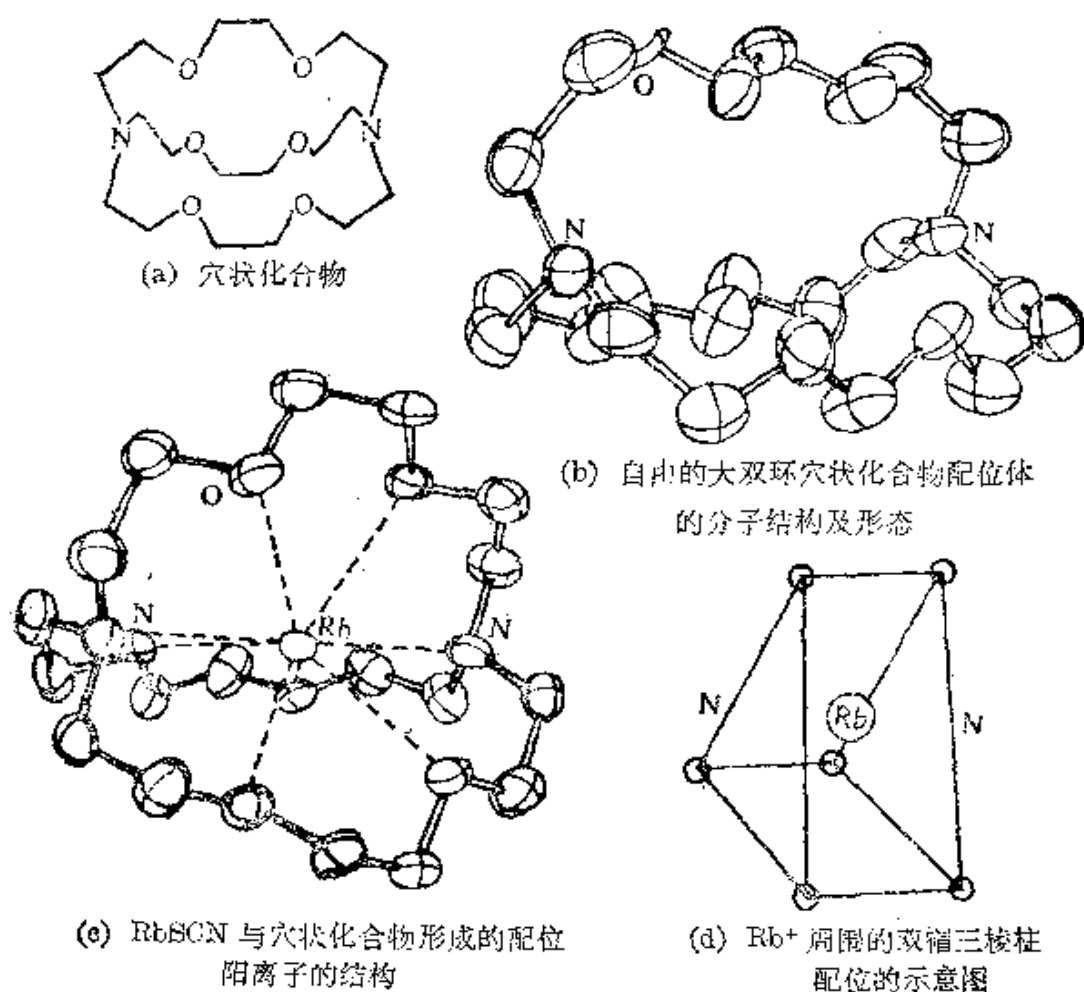


图 4.13 一种典型的穴状化合物及其形成的配合物

无机穴状化合物杂多钨酸盐 $(\text{NH}_4)_{17}\text{Na}[\text{NaW}_{21}\text{Sb}_9\text{O}_{88}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 也能完全封住 Na 。人们发现这种化合物也有明显的抗病毒作用³⁷。

4.3.7 金属有机化合物³⁸

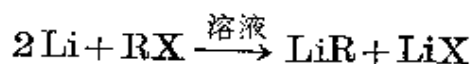
前几节曾指出,就偏离绝对离子键的情况来说, Li 最明显, 结

³⁷ J. Fischer, L. Richard, and R. Weiss. The structure of the heteropolytungstate $(\text{NH}_4)_{17}\text{Na}[\text{NaW}_{21}\text{Sb}_9\text{O}_{88}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$: an inorganic cryptate, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8050~2(1976).

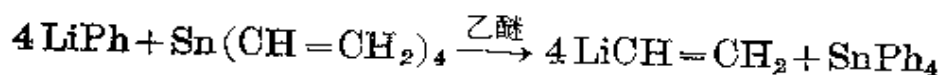
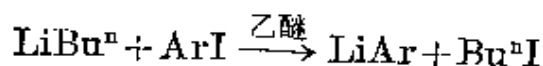
³⁸ G. E. Coates, M. L. H. Green, and K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. 1, *The Main Group Elements*, 3rd edn., Chap. 1, The alkali metals, pp. 1~70, Methuen, London, 1967.

果竟使 Li 与 Mg 形成“对角线关系”。因此, Grignard 试剂①的存在并能有效地合成, 启发我们有可能合成含 M—C 键的、类似的碱金属化合物, 而且发现情况确实如此。不出所料, 有机锂化合物的共价性最强、最稳定、基团的活泼性最小, 而且离子电荷的分离以及形成活泼碳阴离子的趋势从 Li 到 Cs 随着原子序数的增加而增强。

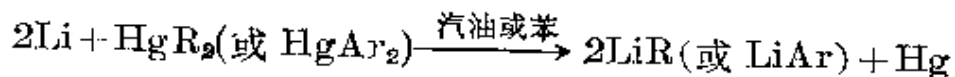
有机锂化物很容易由金属锂制取, 这是金属锂的主要应用之一。由于反应物及产物两者均很活泼, 故必需用惰性气氛严格地除去空气和水汽。锂能与烷烃的卤代物在石油醚、环己烷、苯或醚中直接反应, 但通常用氯代物更好:



Li 中有 0.5~1% 的 Na 可以使其活性和产量大大增加。这个反应通常也可以用于制取 IA 族较重元素的金属烷基化合物。锂的芳香基化合物最好是用 LiBu^n 和芳香烃碘代物②, 借助金属与卤素交换来制得, 而金属转移是得到锂的乙烯基、丙烯-[2]基及其它不饱和衍生物的最方便途径:



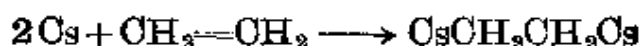
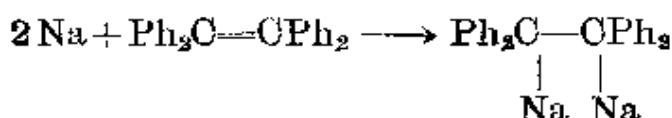
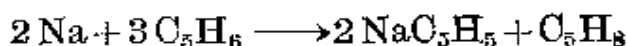
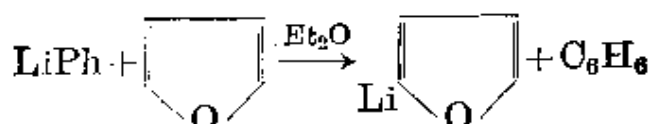
当有机锂需要分离出来而不直接用于进一步的合成时, 用过量 Li 与有机汞化合物反应来制取它也是一种可供选择的有用方法:



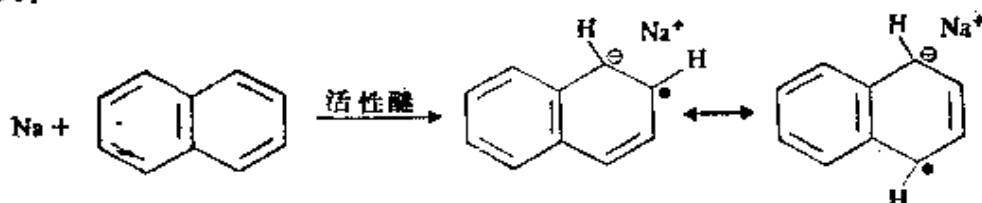
类似的反应也适用于其它碱金属。金属化(金属与氢交换)及金属加成到烯烃中去还有另外一些方法。例如,

① 译者注: Grignard 试剂是一系列有效金属有机试剂, 每种试剂包括三部分: 有机基团(烷基、芳基)、卤原子(氟除外)和镁。

② 译者注: $\text{Bu}^n = n\text{-butyl}$, 为正丁基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的符号。

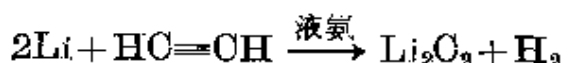
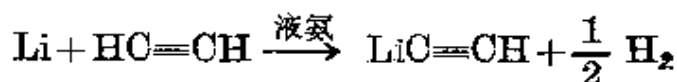


在某些醚如 Me_2O , $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ 或四氢呋喃存在的情况下, 钠能与多核芳香烃如萘、菲、蒽等形成深绿色的、很活泼的、顺磁性加合物:



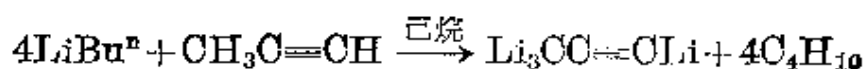
这些化合物在很多方面类似于碱金属的液氨溶液 (§ 4.2.6)。

多数 IA 族元素的离子型金属有机衍生物是乙炔化物和二碳化物, 它们是由炔在液氨溶液中发生去质子作用形成的:



LiC_2H 的最大工业用途是生产维生素 A, 其作用在于使甲基·乙烯基甲酮发生乙炔基化作用, 以产生关键性的带叔碳原子的甲醇中间体。其它碱金属的乙炔化物及二碳化物可用类似方法制取。但是这类化合物并不总是需要在液氨中制备, 实际上, 产生鲜红色锂的丙炔化物 Li_4C_3 的彻底取代反应, 在己烷中加热回流就可以实现³⁹:

³⁹ R. West, P. A. Carney, and I. O. Mineo, The tetralithium derivative of propyne and its use in the synthesis of polysilicon compounds, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 3788~9 (1965).



有机锂化合物在热力学上往往是不稳定的，其中大部分在室温或高于室温的情况下就分解成 LiH 和烯烃。比较稳定的化合物中有无色的晶形固体 LiMe (200°C 以上分解)，LiBuⁿ 和 LiBu^t (在 100°C 时，几天长的期间也几乎一点儿都不分解)。锂的烷基化合物是具有不寻常的四聚体或六聚体结构的共价化合物。例如，LiMe 熔融时是非导电体，它含有相互连接的四聚体单元 (LiMe)₄，如图 4.14 所示。簇状化合物 Li₄C₄ 含有 4Li 构成的四面体，在四面体的每个面的中心上方有一个三重桥键的碳，形成一个畸变立

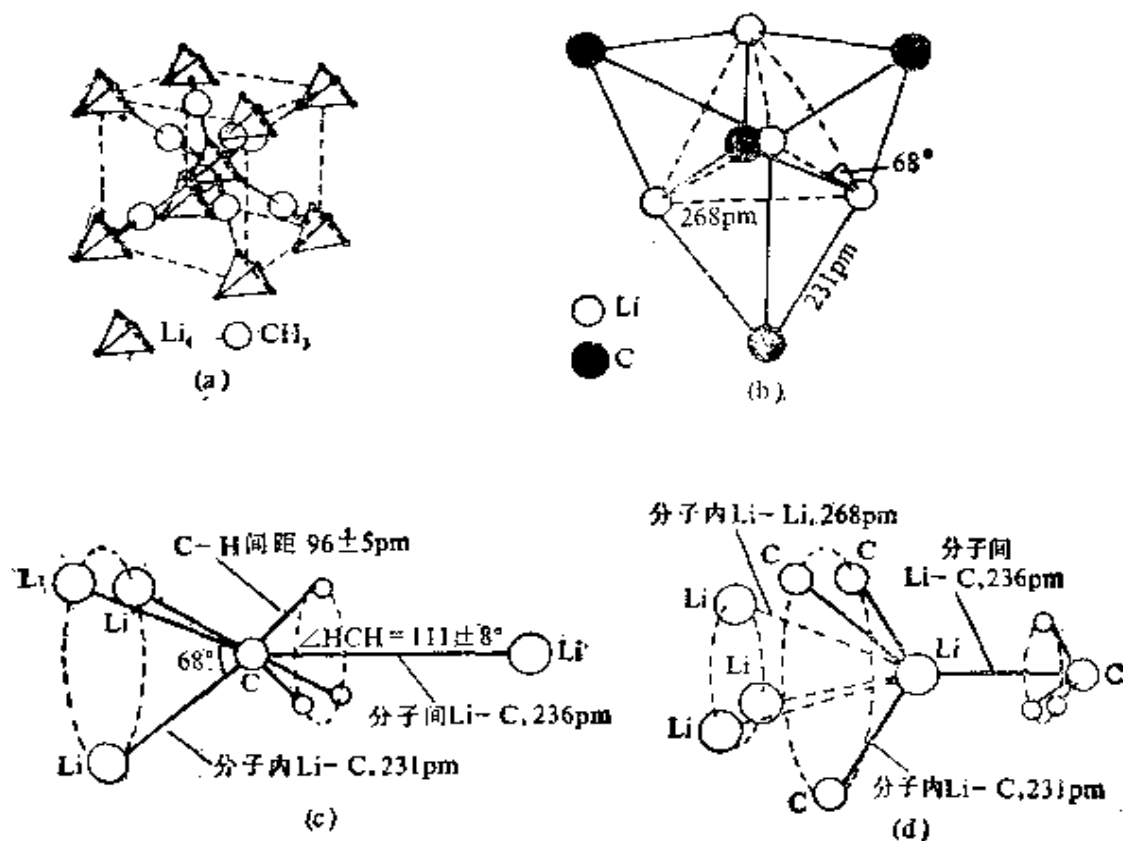


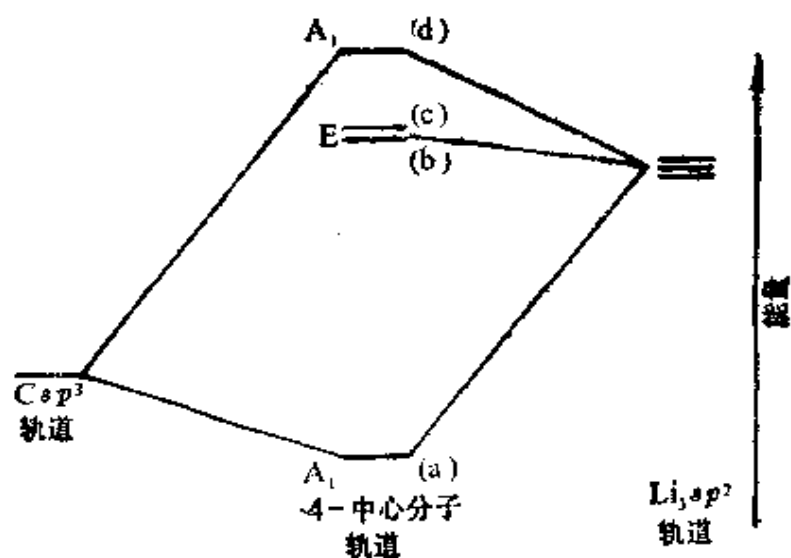
图 4.14 (LiMe)₄ 的晶体结构和分子结构

(a) 甲基锂的晶胞 (b) 近似沿着一个三重轴所看到的四聚的 Li₄C₄ 骨架 (c) 每个碳原子的 7-配位环境 (d) 每个锂原子的 7-配位环境⁴⁰

⁴⁰ K. Wade, *Electron Deficient Compounds*, Nelson, London, 1971, pp. 203.

方体原子簇。这些原子簇沿立方体对角线通过桥键的甲基 Me 互相连接, 原子簇之间的 Li—C 距离 (236 pm) 极接近每个原子簇内的 Li—C 距离 (231 pm)。因此, 碳原子基本上是 7-配位的 (直接键合了 3H 及 4Li)。原子簇内 Li—Li 相距 268 pm, 这实际上与气态 Li_2 分子中的值 267.3 pm 相同, 比金属锂中的值 304 pm 要小 (金属锂中每个锂有 8 个最近的原子)。这种强的金属-金属键也为下列事实所证明: 质谱仪中, 在电子轰击的情况下使甲基锂碎裂时, Li_4 原子团仍不变, 而甲基比锂原子更容易失去。

为了说明 Li_4Me_4 的结构, 已经提出了几种成键的方案。其中最简单的一种方案设想: 在 Li_4 四面体的每一个面的上方都有定域的四中心二电子键 $\text{Li}_3\text{—C}$, 这个键是由碳沿中心方向的一个 sp^3



沿着通过碳的三重轴方向所看到的轨道

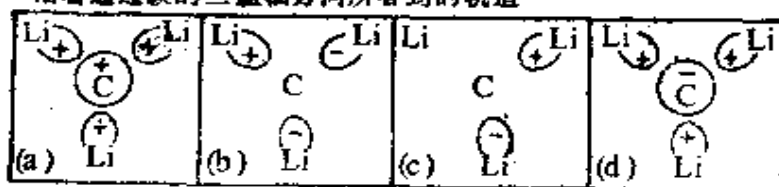


图 4.15 定域四中心分子轨道的相对能量及对称性

【该分子轨道是由碳的 sp^3 和锂的 sp^2 杂化原子轨道 (指向 Li_3C 三角锥—— C_{3v} 对称性的中心) 之间相互作用形成的^[40]】。

型轨道与四面体面上的 3Li 的各一个 sp^2 型轨道重叠形成的 (图 4.15)。因此,在四面体每个面的上方都有一个很强的成键四中心轨道,总共需要四对电子,它们是由 4Li 原子和 4Me 原子团提供的。故成键轨道业已全充满,而反键轨道完全空着。对于这些原子簇之间的强结合作用,还需要用环绕整个分子的分子轨道才能进一步说明。

锂的更高级烷基化合物有类似的结构,其中金属原子的多面体原子簇由定位在这些原子簇的三角形面上方的烷基所桥联。例如,晶态的叔丁基锂是四聚体,其结构单元 $(LiBu^t)_4$ 在溶液中保持不变;相反,乙基锂在固态时是四聚体,溶解在烃中就成为六聚体 $(LiEt)_6$,它可能由八面体 Li_6 组成,原子团 CH_2CH_3 位于八个面中六个面的上方。随着碱金属原子序数增加,逐渐从这种共价结构趋向典型的部分离子化合物。因此,尽管 NaMe 象 LiMe 一样是四聚体,而 NaEt 却采取层状结构, CH_2 原子团邻近的 Na 呈三角锥形排列, KMe 则采取 NiAs 型结构 (§ 13.3.1), 其中每个 Me 被三角锥形排列的 K 包围。延伸一下,将 KMe 看成是 $K^+CH_3^-$ 也是一种讨论问题的方法,不过将会看到 CH_3^- 与 NH_3 分子是等电子体。

金属有机配合物四甲基硼酸锂 $LiBMe_4$ 的结构将在 § 5.3.5 与多聚物 $BeMe_2$ (二者是等电子体) 一齐讨论。

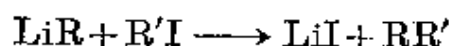
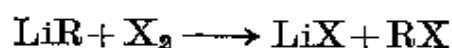
碱金属的金属有机化合物 (尤其是 LiMe 和 $LiBu^t$) 是有用的合成试剂。在过去的 15 年里,越来越多地用于工业及实验室规模的有机合成^{41,42}。单单 $LiBu^t$ 的年产量已经从几公斤一下子增加

⁴¹ B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1976, 337pp.

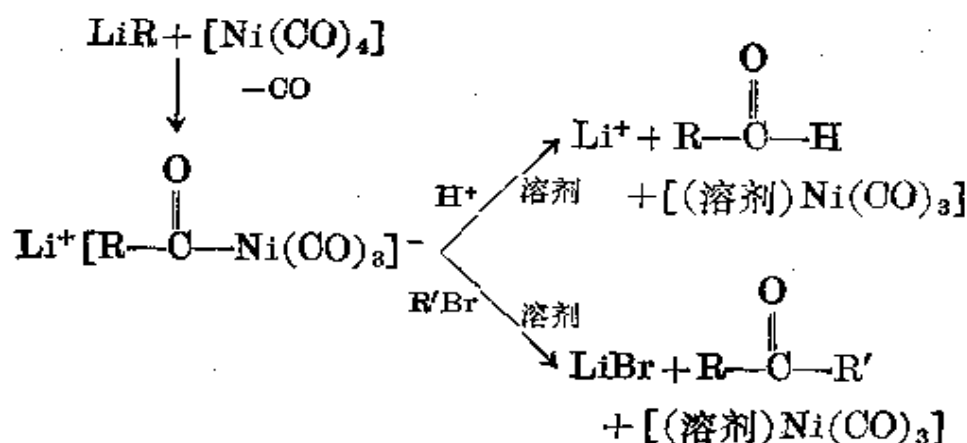
⁴² K. Smith, Lithiation and organic synthesis, *Chem. in Br.* 18(1), 29~32 (1982).

到近千吨。其大规模的应用是作为聚合催化剂、烷基化试剂, 以及作为金属化有机试剂的母体。许多这种合成反应类似于 Grignard 试剂的合成, 但在反应速率上、避免复杂的副反应或便于操作方面, 它们有时具有明显的优势。对碳阴离子来说, 很多反应是可预料的, 但是偶尔也发生一些自由基反应机理。

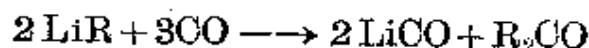
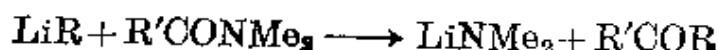
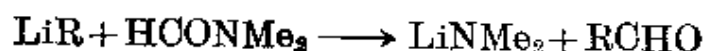
卤素使烷基(或芳香基)的碱金属化合物重新变成原来的卤代物, 而质子给予体则使其成为相应的碳氢化物:



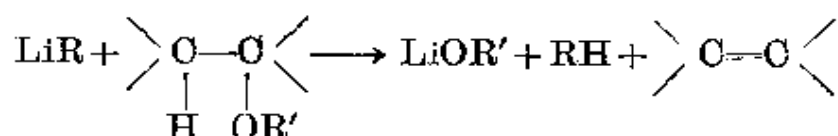
C—O 键可以通过碱金属的烃基化合物与碘代烷反应形成, 或者更有效的是通过它们与金属羰基化物反应得到醛和酮而形成。如 LiR 与 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 反应, 形成一种不稳定的碳酰基镍的羰基配合物, 该配合物可以通过溶剂还原消去法被亲电子试剂(如 H^+ 或 $\text{R}'\text{Br}$)破坏而得到醛或酮:



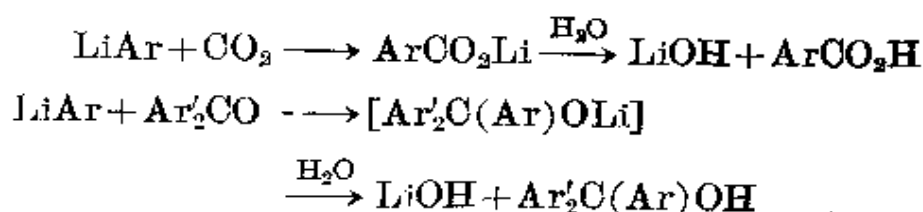
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 参与的反应与此类似。醛和酮也可由 *N, N*-双取代的酰胺化物得到, 而对称酮则通过与 CO 反应形成:



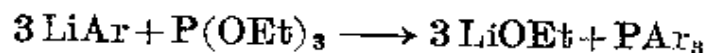
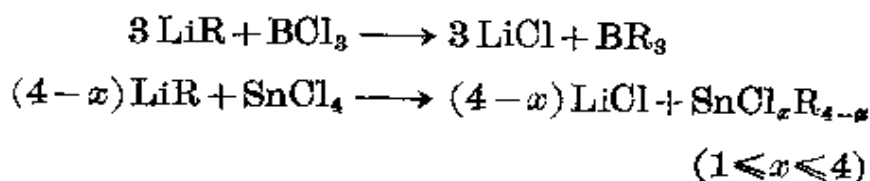
LiR 热分解时脱去一个 β -氢原子, 得到烯烃和 LiH, 这是获得长链端烯烃产品的一种重要工业方法。烯烃也可以用醚处理 LiR 来生产, 这时金属有机试剂是作为一种接受质子的很强碱:



在极性溶剂中, 芳基锂作为典型的碳阴离子与 CO_2 作用得到羧酸, 与芳酮作用则得到叔甲醇:



在借助烃基与卤素互换反应以合成金属有机化合物时, 有机锂试剂也十分有用, 例如,



类似反应已用于生产砷、锑、铋、硅、锗及许多其它元素的有机衍生物。

第 5 章

铍、镁、钙、锶、钡及镭

5.1 导 论

IIA 族元素,即碱土金属元素,在性质上继续保持着象在碱金属中所呈现的那种递变趋势。这里并没有什么新的原理,只是再次强调了上一章所阐述过的思想,并通过进一步的应用和推广而变得更加清晰。的确,这两族元素间存在的一种相类似的平行关系将越来越清楚地显现出来并贯穿全章。

铍是在 1798 年历经一系列不寻常的事件之后发现的¹。矿物学家 R.J. Haüy 观察到,从利摩日获得的绿柱石和从秘鲁得到的祖母绿,在外观晶体结构、硬度及密度上极为相似,他建议 L.N. Vauquelin 分析一下,看看它们在化学结构上是否相同^①。结果 Vauquelin 指出,这两种矿物不仅含有预先已知道的元素铝和硅,而且还含有一种新的“土”,即氧化铍,它极象氧化铝,但不形成明矾,不溶于过量的 KOH 溶液,且具有甜味而不是涩味(注意:现在已知铍的化合物是剧毒物,特别是在它呈尘埃状或烟状物时²,

¹ M. E. Weeks, *Discovery of the Elements* 6th edn., Journal of Chemical Education. Easton, Pa, 1956, 910 pp.

² J. Schubert, Beryllium and berylliosis, Chap. 34 (1958), in *Chemistry in the Environment*, pp. 321 ~7, Readings from Scientific American, W. H. Freeman, San Francisco, 1973.

① 大致早在 2000 年前,先人 Pliny 就作了相似的观察(但并未产生显著的影响),当时他写道:“可以认为,绿宝石和翡翠具有相同的性质,至少是极为类似的”(《Historia Naturalis》一书的 37 页)。

其毒性很可能是由于 Be^{II} 具有较强的配位能力, 能从镁的活性酶中取代 Mg^{II} 之故)。

绿柱石和祖母绿两者主要都是由 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 构成的, 它们之间唯一的区别是祖母绿还含有约 2% 的 Cr, 使它呈绿色。Be 的化合量约为 4.7, 但是 Be 和 Al 之间的相似性(对角线关系)曾引起 Be 的化合价和原子量很大的混乱(原子量是 2×4.7 还是 3×4.7)。直到 1870 年以后这个问题才得到解决, Mendeleev 指出, 在其周期表中, 氮的附近没有可容纳一个原子量为 14 的三价元素的空格, 而在 Li 和 B 之间倒可以安置一个原子量为 9 的二价元素。1828 年, F. Wöhler 首先制出金属铍(同年, 他完成了用 NH_4CNO 合成尿素的著名实验), 根据这种矿物的典故, 他建议将这种金属命名为铍(其拉丁文名字来自希腊文 $\beta\eta\rho\upsilon\lambda\lambda\omicron\varsigma$)。同年, A. B. Bussy 独自地用同一种方法——即用金属 K 还原 BeCl_2 , 分离出该金属来。1898 年, P. Lebeau 首次用电解法制备出金属铍。1932 年, A. Stock 和 H. Goldschmidt 设计出第一个工业化生产铍的工艺程序(电解 BeF_2 和 BaF_2 的熔融混合物)。随着 Li 的生产技术的发展, Be 和 Li 的类似性也明显起来。

Mg 和 Ca 的化合物象其近邻的 IA 族中 Na 和 K 的化合物一样, 自古就已为人所知, 不过在 17 世纪以前, 人们对它们的化学性质还一无所知。氧化镁石(Magnesian Stone, 希腊文为 Μαγνησιαλθος)是按照在色萨利(Thessally)的马格内西亚(Magnesia)地区发现的白而软的矿物冻石(或称作皂石或滑石)命名的。而钙(Calcium)则是从拉丁文 *calx*, *calcis* 石灰衍变来的。罗马人用砂子和石灰(由加热石灰石 CaCO_3 而得)制备灰浆, 因为这种石灰灰浆比埃及灰浆更能承受意大利潮湿的天气。埃及灰浆是由石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)部分脱水得到的, 曾用作建造吉萨大金字塔的灰浆, 并且图特安哈门坟墓中的全部粘合剂也是以石膏为基本成分

的。Mg, Ca, Sr, Ba 这些元素均由 H. Davy 于 1808 年命名。H. Davy 继 J. J. Berzelius 和 M. M. Pontin 的工作, 采用电解法制出了游离态的 Ca, Mg, Sr 和 Ba; 将潮湿的土(氧化物)与等于其质量 1/3 的 HgO 混合, 放在一块 Pt 板上, 后者作为阳极, 一根浸没在水银池中的 Pt 丝作阴极, 电解得到金属的汞齐, 从汞齐中蒸馏掉汞, 就分离出所需要的金属。

1787 年在苏格兰的斯特隆西安(Strontian)附近的一个铅矿中发现了一种矿物, 1790 年 A. Crawford 指出它是一种新元素的化合物。第二年 T. O. Hope 确认了这一点, 并且利用其特征焰色效应清楚地区分出 Ba, Sr 和 Ca 的化合物; Ba 的化合物的焰色为黄绿色, Sr 的为亮红色, Ca 的为桔红色。早在 17 世纪人们就已经知道含钡的矿物, 但是直到 1774~1779 年间才由 O. W. Scheele 和 J. G. Gahn 分别独立地完成这一复杂的分离工作; 他们发现重晶石(heavy spar 或 barite 或 barytes, 希腊文为 *Barys* 即重的)是 BaSO_4 , 由 Davy 于 1808 年从 Scheele 的新的碱性氧化钡(BaO)中分离出钡来。

镭是这一族的最后一种元素, 1898 年 P. Curie 和 M. Curie 夫妇经过处理若干吨沥青铀矿这一具有历史意义的过程后, 分离出极少量的镭的氯化物, 镭(radium)是由 M. Curie 命名的, 以表明它具有放射性, 而放射性一词(radioactivity)也是由她命名的(拉丁文 *radius* 即一束射线)。单质镭是由 M. Curie 和 A. Debierne 于 1910 年通过电解形成汞齐而分离出来的, 其化合物的焰色反应呈洋红色。

5.2 碱土金属元素

5.2.1 地球上的丰度及分布

铍与相邻的元素 Li 和 B 一样, 在地壳中也是相对不太丰富

的元素, 约在 2ppm 范围内, 类似于 Sn(2.1ppm), Eu(2.1ppm) 和 As(1.8ppm)。然而, 在伟晶岩(它是花岗岩石坡结晶时的最后一部分)中, 铍以绿宝石表面沉积物的形式出现, 使人们很容易看到它。曾报道有棱长 1m, 重 60 吨以上的大晶体。最重要的, 可大规模开采的铍矿在南美和南非。但是, 世界上的总储量(包括含绿柱石仅 0.1% 的矿砂)仅仅是 4×10^6 吨。相比之下, 世界上镁的贮藏量简直是无限的: 在海水中, 含镁量达 0.13%。从现在起以每年 1 亿吨的速率从海水中电解提取镁, 持续 100 万年后, 海水中镁的含量也只降低到 0.12%。

镁与其较重的同系物 Ca, Sr, Ba 一样, 主要以不溶性的碳酸盐, 硫酸盐及(较少利用的)硅酸盐的形式存在于地壳岩石中。对其总丰度的估计极大地取决于所用的地球化学模型, 尤其取决于对各种类型火成岩与沉积岩的相对评价, 其丰度范围从 20000 ppm 到 133000 ppm,³或许最可接受的数值是 27640 ppm(2.76%)。按质量计, 镁在丰度序列中占第 6 位, 次于 Ca(4.66%)而高于 Na(2.27%)和 K(1.84%)。大的陆地矿, 如意大利的多洛米蒂(Dolomite)山主要是由镁质石灰岩矿白云石 [$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$] 构成的, 此外, 还有大量的菱镁矿 (MgCO_3)、泻利盐 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 及其它的脱水物如光卤石 ($\text{K}_2\text{MgCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和无水钾镁矾 [$\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$]。其硅酸盐矿是以普通的玄武岩矿橄榄石 [$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$]、皂石(滑石) [$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$]、石棉(水合硅酸镁石棉) [$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_4$] 和云母为代表。尖晶石 (MgAl_2O_4) 是一种变态矿物和宝石。还应该提到植物的绿叶, 尽管它不是大量镁的来源, 但它含有叶绿素, 叶绿素是镁的卟啉配合物(主要涉及光合作用)。

³ K. K. Turekian, Elements, geochemical distribution of, *McGraw Hill Encyclopedia of Science and Technology*, Vol 4, pp. 627~30, 1977.

如上提及,钙在地壳中是第五种最丰富的元素,也是仅次于铝和铁的第三种最丰富的金属元素。 CaCO_3 的巨大沉积矿床是早期海洋生物的化石残骸,大量出现在地球表面。这种矿物有两种主要类型——较常见的菱形方解石,以及有时在较温暖的海洋中形成的斜方霏石。第一种类型的代表矿是石灰石本身、大理石、白垩和冰晶石。 CaCO_3 的霏石型的辽阔矿床构成了佛罗里达群岛 (Floridakoys) 的巴哈马 (Bahamas) 和红海盆地。珊瑚、贝壳和珍珠的主要成分都是 CaCO_3 。其它重要的矿物有石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硬石膏 (CaSO_4)、萤石 (CaF_2 : 蓝萤石和氟石) 和磷灰石 [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$]。

锶 (384ppm) 和钡 (390 ppm) 在丰度序列中分别为第 15 和 14 位元素,位于 S (340 ppm) 和 F (544 ppm) 之间。最重要的锶矿是天青石 (SrSO_4) 和菱锶矿 (SrCO_3)。其最大的产地在加拿大、墨西哥、西班牙和英国。1974 年锶矿的世界产量为 10^5 吨。对美国来说,锶是一种紧缺物资,完全依靠进口。钡的硫酸盐 (重晶石) 也是很重要的矿物,全世界有 40 多个国家大规模地开采这种矿物,1977 年的世界产量为 535 万吨,其中的 44% 是美国开采的。 BaSO_4 主要作为重泥浆应用 (92%) 在钻井中。钡的化合物的产量估计仅占 3%。较次要的矿物是毒重石 (BaCO_3), 它曾主要在英国北奔宁 (Pennirus) 山脉开采,直到 1969 年这唯一的矿脉枯竭为止。

镭只与铀共生存在 (31 章); 观测到的 Ra/U 比率约为 $1\text{mg}/3\text{kg}$, 因此镭在地球上的丰度为 10^{-6}ppm 。铀矿石通常仅含几百 ppm 的铀。由此可见,为了获得 1mg 的镭大约需要加工 10 吨的矿石。在世界范围内可得到的镭的总量约为数千克。但它在治疗癌症上的应用正迅速地被其它同位素所替代。当前分离出镭化合物的年产量大约仅为 100g 左右,其主要的供应国有比利时、加拿大、捷克斯洛伐克、英国和苏联。

5.2.2 生产及应用

从绿柱石提取铍的操作是：在 $700\sim 750^{\circ}\text{C}$ 时将矿石与 Na_2SiF_6 一起熔烧，用水浸出可溶性氟化铍，在 pH 值约为 12 时沉淀出 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 。金属铍通常是在约 1300°C 的条件下用 Mg 还原 BeF_2 的方法，或采用电解 BeCl_2 与碱金属氯化物的熔融混合物的方法制备。它是已知的最轻的金属之一，也是熔点最高的轻金属中的一种。它的弹性模量比钢大 $1/3$ 。铍的最主要用途是与 Cu 和 Ni 形成高强度合金(见下面的专题资料)。

金属铍及其合金的用途

1926 年 M. G. Corson 发现铍对铜有扩散硬化能力，现已查明，约 2% 的铍可以使铜的强度增加 6 倍。此外，这种合金(通常还含有 0.25% 的钴)具有良好的导电性、高强度、罕见的耐磨性和抗内摩擦力(迟滞、阻尼等)。它们是既无磁性又耐腐蚀的物质，极其广泛地应用在航空发动机的许多关键的运动机件中，还广泛地用作精密仪器、控制继电器和电子设备的关键部件。这种合金撞击时不产生火花，因而在石油工业中用来制手工工具，是非常合适的。含 2% 铍的镍合金还用作高温弹簧、支架、波纹管和电气接头。铍的另一重要应用是在核反应堆中，因为它是迄今知道的最有效的中子减速剂和反射剂之一。铍还有一个虽然小却十分重要的应用，即在 X-射线管中作窗口材料，它透过 X-射线的的能力比铝强 17 倍，比透紫外线的玻璃强 8 倍。镭和铍的化合物的混合体长期以来作为实验室的方便的中子源，从而实际上导致了 1932 年 J. Chadwick 发现中子： ${}^9\text{Be}(\alpha, n){}^{12}\text{C}$ 。

镁的大规模生产(1979 年为 30 万吨)是采用电解法或硅热还原法。主要生产国有美国(48%)、苏联(24%)和挪威(15%)。电解法是采用 750°C 的熔融无水 MgCl_2 或是在稍低温度下用从海

⁴ R. D. Goodenough and V. A. Stenger, Magnesium, calcium, strontium, barium, and radium *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, pp. 591~664, Pergamon Press, Oxford, 1973.

水提取的部分水合的 MgCl_2 进行电解⁴。硅热还原法则是采用 1150°C 减压煅烧白云石和硅铁合金的方法:



镁是工业上最轻的构件金属,它的密度比铝的 $2/3$ 还小(见下面的专题资料)。

金属镁及其合金

镁作为构件金属的最主要优点是密度低($1.74\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 与此相比铝为 $2.70\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 钢为 $7.80\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。在同等强度条件下,最好的镁合金质量仅为钢的 $1/4$, 而最好的铝合金质量约为钢的 $1/3$ 。此外,镁具有极好的机械加工性能,可以采用任何一种常用的冶金方法(滚轧、挤压、拉拔、锻造、焊接、钎焊或铆接)对其浇注或加工。因此,镁主要用作轻型构件金属,不仅用于航空器材,也用在皮箱、摄影及光学等设备中。镁在防止其它金属腐蚀而采用的阴极保护法中作除氧剂,在生产铍、钛、锆、铪和铀时作还原剂。镁的世界年产量超过 30 万吨。

镁合金的典型含量为 $>90\%$ 的镁、 $2\sim9\%$ 的铝、 $1\sim3\%$ 的锌和 $0.2\sim1\%$ 的锰,如熔进稀土金属(如镨、钕)或钍,可以大大提高镁合金在高温条件下(达 450°C)保持其强度的能力。这种合金可以用作汽车发动机外壳、飞机的机身和着陆轮。例如,在每个 Volkswagen Beetle 的压铸发动机件中使用了 20kg 镁合金,而在每枚大力神式洲际弹道导弹上则使用了近 1 吨的镁合金。镁合金还应用于轻型踏板、港口甲板、承载工作台、重型输送机和挖土机等。在大多数工业铝中加入 5% 以内的镁可以改善其机械性能、焊接性能和抗腐蚀能力。

详情请参阅 *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., 1981, Vol. 14, pp. 570~615。

其它的碱土金属(钙、锶和钡)的生产规模比镁要小得多。钙由电解熔融 CaCl_2 制取 [CaCl_2 可以作为 Solvay 法 (§ 4.2.3) 的副产品得到,也可以由 HCl 与 CaCO_3 作用获得]。钙的反应活性比锶、钡小,在空气中钙表面形成氧化物和氮化物保护覆盖层,使其能用车床加工或者用其它一般的冶金技术处理。金属钙主要作为

合金试剂,用于强化铝轴承,控制铸铁中石墨碳的含量以及除去铝中的铋。化学上它还作为钢铁工业中的清除剂(清除氧、硫和磷),作为氧和氮的吸收剂以除去氩中的 N_2 , 以及在生产其它金属如铬、锆、钽和铀中作为还原剂。钙还可以与 H_2 直接反应而获得 CaH_2 , 这是一种很有用的 H_2 源。世界上金属钙的年产量可能在 1000 吨左右。

金属铯和钡最好的制备方法,是在真空容器内用 Al 高温还原其氧化物,或小规模地电解熔融的氯化物。金属铯和钡少量地用作吸气剂,铯-钡合金可用作火花塞导线,因为它具有较高的热辐射系数。

5.2.3 碱土金属的性质

表 5.1 列举了 IIA 族元素的某些原子性质。与 IA 族元素的这些数据 (§ 4.2.4) 相比,电离能显著增大,这与它们的体积较小且电荷较高有关,其中铍尤其明显。实际上,铍的“离子半径”纯粹是一个理论值,因为迄今还不知道有铍的电荷为 2^+ 而又未经配位的化合物。水溶液中铍的还原电势较之其它碱土金属的小得多,这再次表明铍具有较低的电正性。钙、锶、钡和镭具有的还原电势几乎与那些较重的碱金属的相等,镁则居中。

碱土金属都是较软的、有银白色光泽的金属,其物理性质(表 5.2)与 IA 族金属相比,显示出明显较高的熔点、沸点、密度、熔化焓和汽化焓。这可以从上一段提到的其体积大小的因素以及每个原子有两个价电子可供成键的因素这两方面来理解。此外,引人注意的是铍的熔点比锂的高 1100°C 以上,而且密度接近为锂的 3.5 倍,熔化焓比锂大 5 倍以上。由于铍的表面生成一层保护性的氧化物膜,所以它在潮湿的空气里的稳定性与铝的类似,高度抛光后的铍构件可以长期保持其光泽。镁也能抗氧化,而较重的碱

表 5.1 碱土金属的原子性质

性 质	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
原子序数	4	12	20	38	56	88
天然存在的同位素数目	1	3	6	4	7	4 ^(a)
原子量	9.01218	24.305	40.08	87.62	137.33	226.0254
电子构型	[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s ²	[Xe]6s ²	[Rn]7s ²
电离能/kJ·mol ⁻¹	899.2	737.5	589.6	549.2	502.7	509.1
	1757	1450	1145	1064	965	975
金属半径/pm	112	160	197	215	222	
离子半径 (6-配位)/pm	(27) ^(b)	72	100	118	135	148
$E^\ominus/V$	-1.85	-2.37	-2.87	-2.89	-2.91	-2.92
$M^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow M(s)$						

(a) 全都有放射性: 最长的半衰期为 $t_{1/2}=1600y$ 。

(b) 4-配位时的数据。

表 5.2 碱土金属的物理性质

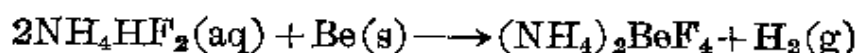
性 质	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
熔点/°C	1287	649	839	768	727	(700)
沸点/°C	约2500	1105	1494	1381	(1850)	(1700)
密度(20°C)/g·cm ⁻³	1.848	1.738	1.55	2.63	3.62	5.5
$\Delta H_{\text{熔化}}/kJ\cdot mol^{-1}$	15	8.9	8.6	8.2	7.8	(8.5)
$\Delta H_{\text{蒸发}}/kJ\cdot mol^{-1}$	309	127.4	155	158	136	(113)
电阻率(20°C) $\mu\Omega\cdot cm^{-1}$	4.46	4.46	3.5	23	50	(100)

土金属很快会失去光泽。象镁和高温(>450°C)形式下的钙一样, 铍也结晶成六方密堆积排列, 从而使其性质呈现明显的各向异性; 锶是面心立方晶格, 钡和镭象碱金属一样呈体心立方晶格。

5.2.4 碱土金属的化学活性及其递变趋势

室温下金属铍相对来说不太活泼, 呈块状形态的铍尤其如此。即使在赤热状态下, 铍也不与水或水蒸汽反应, 在低于 600°C 的空

气中铍不被氧化；但粉末状的铍将燃烧并发出耀眼的白光，产生 BeO 和 Be_3N_2 。铍与卤素 (X_2) 在约 600°C 以上时可反应生成 BeX_2 ，但是与硫属元素 (S , Se , Te) 则需要更高的温度才能生成 BeS 等。铍与氮在 1200°C 以上时反应生成 Be_3N_2 。而与碳在 1700°C 时才能生成 Be_2C 。与其它 IIA 族金属不同，铍不能直接与氢反应， BeH_2 必须间接地制备 (§ 5.3.2)。冷的浓 HNO_3 能使铍钝化，但金属铍迅速溶于稀酸溶液 (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) 并释放出氢。铍与其它碱土金属的明显区别在于它和碱溶液 (NaOH , KOH) 反应将放出氢气。铍还能很快地溶解在 NH_4HF_2 水溶液中 [象 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 一样]，这个反应在制备无水 BeF_2 和纯净 Be 方面具有工艺价值：



镁比两性的铍具有更大的电正性，也较容易与大多数的非金属反应。镁与卤素一起点燃可生成 MgX_2 ，尤其当它们处在潮湿状态时更容易反应；而且镁在空气中燃烧时发生耀眼的白光，生成 MgO 和 Mg_3N_2 。镁在加热时还能直接与 V 族和 VI 族 (及 IV 族) 中的其它元素发生反应，甚至在 570°C 和 $2 \times 10^7 \text{ Pa}$ 压力下镁与氢反应生成 MgH_2 。镁与水蒸汽反应生成 MgO [或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$] 和 H_2 。镁与氮在高温下反应产生 Mg_3N_2 ；与甲醇在 200°C 反应产生 $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ ；而与乙醇 (用痕量的碘激活时) 在室温下也产生类似反应。烃基卤代物和芳基卤代物与 Mg 反应生成 Grignard 试剂 RMgX (§ 5.3.5)

较重的碱土金属钙、锶、钡 (和镭) 更加容易与非金属反应，而且值得注意的是可以直接生成氮化物 M_3N_2 。其它的产物都与铍镁相似，只不过氢化物更加稳定 (§ 3.6)，而碳化物的稳定性较差。

碱土金属也有如前面提到的碱金属的变化趋势 (§ 4.2.6), 即除了生成正常的氧化物 MO 外, 生成过氧化物 MO_2 的稳定性逐渐增加。钙、锶和钡溶于液态 NH_3 中得到深蓝色溶液, 通过蒸发可以从溶液中回收具有古铜色光泽的氨合物 $\text{M}(\text{NH}_3)_6$; 这些氨合物在有催化剂时逐渐分解成相应的氨基化物:



在这些性质方面(如同在许多其它性质方面)与其说较重的碱土金属与镁(镁与锌有许多相似处)或铍(类似于铝)相似, 倒不如说它们更象碱金属。

5.3 碱土金属的化合物

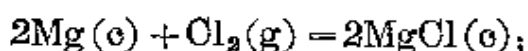
5.3.1 引言

IIA 族金属主要表现为二价, 这可以由它们的电子构型, 电离能和原子半径(见表 5.1)等因素来说明。根据涉及到的能量大小, 要进一步电离形成化学计量比为 MX_2 的简单盐是不可能的。其第三电离能, Be 是 $14847 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Mg 是 $7731 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Ca 是 $4910 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 即使是 Ra, 估计其第三电离能为 $3281 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这也要比因附加成键而新获得的能量多得多, 即使主要形成共价键亦然。至于为什么不存在“单价”的化合物 MX , 原因是不太明显的。尽管假想的单价 IIA 族离子的半径较大, 但钙、锶、钡和镭的第一电离能还是类似于锂的 (§ 4.2.4), 故与锂相比较, 其晶格能会稍微小些(见 4.3.2)。通过对离子半径和结构作出极近真实的假定后, 我们可以近似地估算出这些化合物的生成焓并预测出其中诸组成元素的稳定性, 它们之所以不存在是与其常规化合物 MX_2 的生成焓很高(负值很大——译者注)有关, 从而使其单价化合物 MX 迅速而完全地歧化。例如, 设想 MgO 为 NaCl 结构, 则晶体 MgO 的标准生成焓约为 $-125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 此值实际上要比

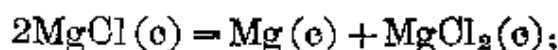
许多已知的稳定化合物的生成焓大,基本上与实验观测到的 AgCl 的生成焓 ($\Delta H_f = -127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 相等。然而 MgCl_2 的相应值 (实验值) 为, $\Delta H_f = -642 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。故歧化反应的焓变为 $-196 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



$$\Delta H_f = -642 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{MgCl}_2$$

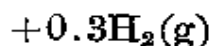
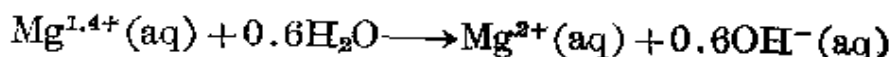


$$\Delta H_f = -250 \text{ kJ} \cdot 2\text{mol}^{-1} \text{MgCl}$$



$$\Delta H_{\text{歧化}} = -392 \text{ kJ} \cdot 2\text{mol} \text{MgCl}$$

显然,如果能找到某种可以机械地阻碍歧化的合成方法,这类化合物说不定也能制备出来。在用镁电极电解时,尽管 IIA 族金属的单价化合物还未被分离出来,但仍有某些迹象证明形成了 Mg^{I} 物种。当用镁电极电解 NaCl 水溶液时,阴极上析出 H_2 ,而阳极上镁的损耗量与其氧化态为 1.3 一致。类似地,当用镁电极电解 Na_2SO_4 水溶液时,与析出 H_2 的量相对应的是平均氧化态为 1.4 的镁离子被水氧化:



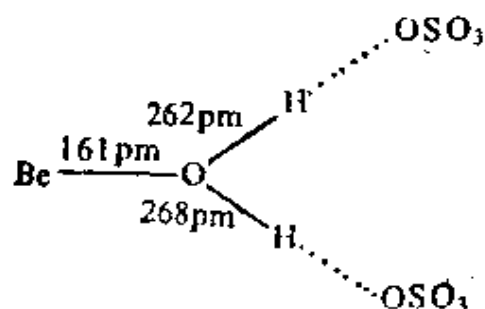
在讨论 § 4.3.1 的基础上可以预料,IIA 族元素的化合物较之碱金属的化合物,其化学键类型更加偏离单纯的离子键。这是由于 M^{2+} 的电荷较高,且对应的离子半径较小,从而使其周围的阴离子变形性增大。这就导致含氧酸盐如硝酸盐、碳酸盐和硫酸盐等的热稳定性降低。例如,碳酸盐分解出 CO_2 的压力达常压时的温度为:

BeCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
250°C	540°C	900°C	1289°C	1360°C

形成共价键的趋势数 Be 的较大, 铍没有以离子键为主形成的化合物。镁也有明显的共价性, 这反映在它与锂成对角线关系上。基于类似的原因, 铍(镁的可能性小些)形成很多稳定的配合物, 且形成金属有机化合物的倾向也很特征, 同时常常具有多中心(缺电子)键, 这类似于锂和硼的同类化合物中的情况。

IIA 族元素的许多化合物比 IA 族中的相应化合物在水中的溶解度小得多, 这对于较重的碱土金属的氟化物、碳酸盐和硫酸盐来说尤其如此, 这与它们的晶格能较高有关。如前所述 (§ 5.2.1), 这种溶解度关系对于这些元素的矿物形成具有深远的影响。据推测, BeF₂ 的易溶性(约为 CaF₂ 的 20000 倍), 与产生 [Be(H₂O)₄]²⁺ 时具有很高的溶解焓有关。

由于铍体积很小, 因此其配位数几乎不变地为 4。这一点在分析化学中很重要。因为它保证 EDTA 不与 Be 明显地整合却能牢固地与镁、钙(还有铝)配位。BeO 具有纤锌矿结构 (ZnS, § 5.3.5), 而 Be 的硫属元素化合物则采取闪锌矿结构。BeF₂ 具有方晶石结构 (SiO₂, § 9.3.4), 且熔化时的电导率很低。Be₂O 和 Be₂B 具有扩展的反萤石型晶格结构, 其中有 4-配位的 Be 和 8-配位的 O 和 B。Be₂SiO₄ 具有硅铍石结构 (§ 9.3.5), 其中 Be 和 Si 都是四面体形配位, Li₂BeF₄ 的结构与此相同, [Be(H₂O)₄]SO₄ 以四面体形的水合离子为特征, 水合离子通过 H 与周围的硫酸根相连, 在这种情况下, Be—O 为 161pm, O—H...O 为 262pm 和 268pm,

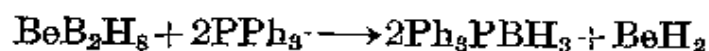


铍四面体配位的其它例子可在后面的小节中看到; 其它构型如直线形配位(2-配位, 如 BeBu_2)或三角形配位[如环状的 $(\text{MeBeNMe}_2)_2$]的很少见, 而且大部分看起来似乎具有这种配位的化合物如 BeMe_2 , CsBeF_3 等, 实际上是通过聚合而达到 4-配位。

Mg 及较重的碱土金属的立体化学比 Be 灵活得多, 除了少数以较低配位数(2, 3 和 4)为特征的化合物外, 还有很多配位数为 6, 8 和 12 的例子, 甚至有些例子还具有 7, 9 或 10 的配位数⁵。

5.3.2 氢化物及卤化物

关于 IIA 族氢化物的结构、成键和稳定性方面的许多性质在前面 (§ 3.6) 已经讨论过了, 这里只需要对 BeH_2 加些说明。在 IIA 族氢化物中, BeH_2 是最难制备、也是最不稳定的 1 个。1951 年, 通过采用 LiH 还原 BeCl_2 , 以及 LiAlH_4 与 BeMe_2 反应而首次制备出 BeH_2 (混有不同量的乙醚)。由 BeBu_2 在 210°C 分解可得到较纯的 BeH_2 , 而最优质的 BeH_2 则是在 180°C 的密封管里用 PPh_3 从 BeB_2H_6 中夺走 BH_3 而获得:

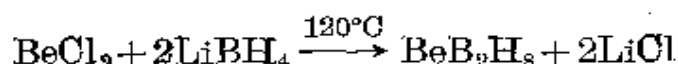


BeH_2 为白色的无定形固体(密度为 $0.65\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 加热到 250°C 以上时, 它开始释放出氢, BeH_2 对空气或水的稳定性居中, 但可被酸迅速水解而释放出 H_2 。不久前, 在 $6.2 \times 10^8\text{Pa}$ 压力和 130°C 的温度下, 用约 1% 的 Li 作为催化剂, 通过压缩熔融的方法, 制备出了一种六方晶系的 BeH_2 晶体(密度为 $0.78\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)⁶。各种形式的 BeH_2 都表现出通过 BeHBe 三中心键而高度聚合的性质, 其结构可能类似于 BeCl_2 和 BeMe_2 (见下文)。其同类的化合物是易挥

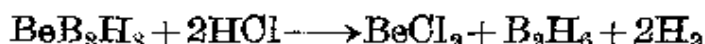
⁵ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., Oxford University Press, Oxford, 1975, 1095 pp.

⁶ G. J. Brendel, E. M. Marlett, and L. M. Niebylski, Crystalline beryllium hydride, *Inorg. Chem.* **17**, 3589~92 (1978).

发的混合氢化物 BeB_2H_8 , 这种氢化物很容易由 BeCl_2 与 LiBH_4 在密封管里反应而制得(没有溶剂):



BeB_2H_8 在空气中燃烧, 与水几乎发生爆炸式反应, 即使在低温下也与干燥的 HCl 反应:



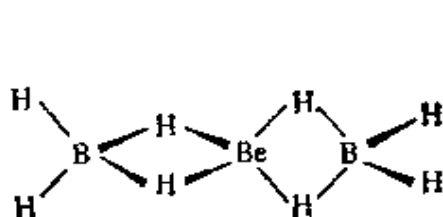
这种化合物的结构特别难以捉摸, 至少提出了 9 种不同的结构设想, 因此, 对于确定化合物在气相、液相或溶液相中结构所用的物理技术的困难来说, 这算得上是个有启发性的例子。现在看来, BeB_2H_8 气态的结构可能不止一种^{7a}, 而且表现出相当的不确定性, 致使化合物在核磁共振的时间率上, 所有的氢原子都是等价的^{7b}。曾有一个时期人们认为 BeB_2H_8 的结构是如下图 (b) 中的三角形结构, 甚至以平面形 3-配位 Be 为特征的结构 (c) 的设想也曾受到支持, 因为曾认为这种结构最符合大部分红外衍射及电子衍射数据, 而且还能解释其易与典型配体如 Et_2O , thf , R_3N , R_3P 等形成加合物 (d) 的原因。现在人们倾向于如图 (a) 的直线形结构这种设想, 其中可能有含单桥键 $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ 与三桥键 BeH_3B 变体的掺合物。最近, 采用 X-射线衍射分析在一定程度上确定了 BeB_2H_8 的固态结构⁸。它是由 BH_4Be 为单元的螺旋形聚合物构

^{7a} K. Brendhaugen, A. Haarland, and D. P. Novak, The gas phase electron diffraction pattern of beryllium borohydride, *Acta Chem. Scand. A* **29**, 801~2 (1975).

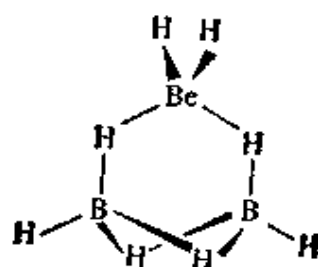
^{7b} D. F. Gaines, J. L. Walsh, and D. F. Hillenbrand, Gas-phase nuclear magnetic resonance spectroscopic study of the molecular structure of beryllium borohydride $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$, *JOS Chem. Comm.* 1977, 224~5.

⁸ D. S. Marynick and W. N. Lipscomb, Crystal structure of beryllium borohydride, *Inorg. Chem.* **11**, 820-3 (1972). D. S. Marynick, Model studies of the electronic structure of solid-state beryllium borohydride, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6876~80 (1979).

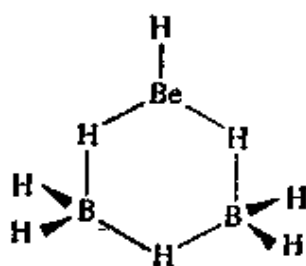
成, 各 BeH_4Be 单元被等数目的桥连的 BH_4 单元所连接(图 5.1)。8 个氢原子中仅 2 个未与铍成键; 因此铍是 6-配位的(畸变的三角形), 不过氢原子与铍的距离(约 110 pm)较之与铍的(2 个相距约为 153 pm 和 4 个相距约为 162 pm)近得多。在螺旋链上, $\text{Be} \cdots \text{B}$ 的距离为 201 pm, 在支链上为 192 pm。这种结构与 $\text{Al}(\text{BH})_4$ 和 AlH_3 本身的结构 (§ 7.3.1) 之间的联系很值得注意。



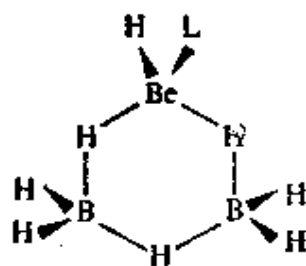
(a) BeB_2H_8 可能的“直线形”结构(不定的)



(b) BeB_2H_8 假想的三角形结构

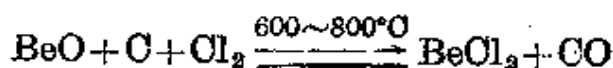


(c) BeB_2H_8 假想的三角形结构的变体



(d) LBeB_2H_8 的假想结构

由水溶液反应得不到无水卤化铍, 这是因为它可形成水合物如 $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{F}_2$, 随后发生水解并伴随着脱水。 BeF_2 最好是通过 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ 热分解得到, 而 BeCl_2 可以很方便地从氧化物制取,



BeCl_2 还可以通过金属 Be 或 Be_2O 的直接高温氯化来制备, 这类反应也可用于制备铍的溴化物和碘化物。 BeF_2 是一种玻璃状的物质, 难于形成晶体, 它是由 4-配位的 Be 被 F-桥接而成的不规则网状结构, 类似于玻璃状的硅石 (SiO_2) 的结构。温度超过 270°C

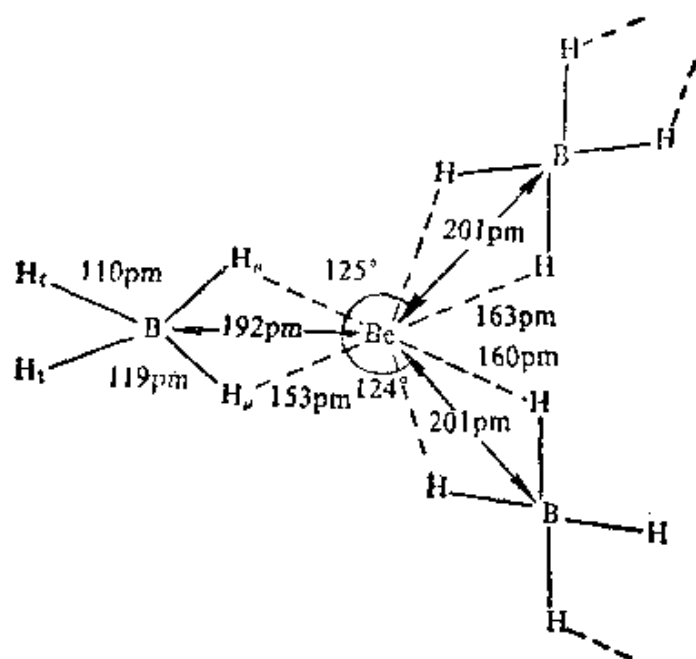
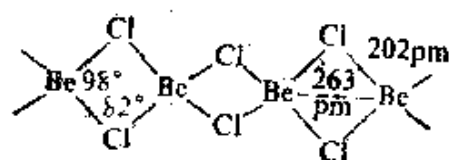


图 5.1 $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ 晶体的多聚结构

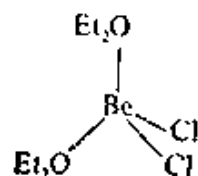
[图中表示的是一节— $(\text{H}_2\text{BH}_2)\text{Be}(\text{H}_2\text{BH}_2)$ —螺旋形结构和一个“末端”即非桥连的 $\{(\text{H}_2)_2\text{B}(\text{H}\mu)_2\}$ 基]

时, BeF_2 自发地结晶成石英变体 (§ 9.3.4) 而且它象石英一样, 以低温 α -型存在, 在 227°C 时 α -型就转变为 β -型; 方石英和鳞石英形式 (§ 9.3.4) 的 BeF_2 也已制备出来, BeF_2 和 SiO_2 之间结构的类似性还可以推广到氟铍酸盐与硅酸盐, 另外还可以找出许多类似之处: 例如在相图、化合物和结构上 $\text{NaF}-\text{BeF}_2$ 体系类似于 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 的; $\text{CaF}_2-\text{BeF}_2$ 体系类似于 $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ 的; 化合物 KZnBe_3F_9 与硅酸钡钛矿 $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ 具有同样的结构等等。

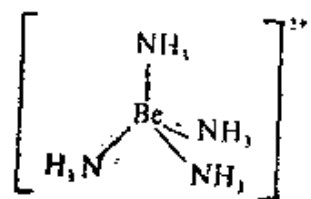
BeCl_2 具有独特的链式结构(a), 它被弱的配体(如 Et_2O)所分解而得到 4-配位的分子型配合物 L_2BeCl_2 (b); 较强的配体(如水或 NH_3)则与之形成离子型的配合物 $[\text{BeL}_4]^{2+}[\text{Cl}_2]^{-}$ (c)。



(a)

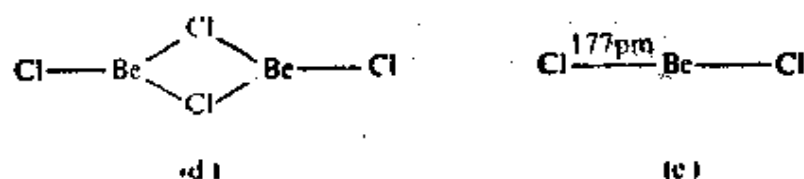


(b)



(c)

在所有这些形式的铍的化合物中, 可以将 Be 看作是用 s , p_x , p_y 及 p_z 轨道成键的, 夹角 ClBeCl 明显地比四面体的角度 109° 小, 这可能是为了减小链中相邻 Be 原子之间的相互斥力而使它们的间距加大的结果, 同时还可以使每个 Cl 原子处的角度(BeClBe)比 71° 大, 以符合氯主要是用两个 p 轨道成键的特点。因此, 各种原子间距和角度明显地与同类的链式结构 BeMe₂ 不同 (§ 5.3.5), 对 BeMe₂ 来说, 最好用甲基(Me)上的 3 中心“缺电子”键来描述, 从而 BeCBe 的夹角为 66° 且相邻 Be 原子的间距更小(209pm)。在气相中, BeCl₂ 倾向于形成桥连的 sp^2 二聚体(d), 而在低于约 900°C 的条件下, 它会部分地解离成直线形的(sp)单体(e); 相反, BeF₂ 在气相时是单体, 聚合成二聚物的趋势很小



较重的 IIA 族元素卤化物晶体结构表现出某些有趣的递变倾向(表 5.3)。

对氟化物来说, 金属半径增加可能使其配位数从 4(Be) 增加到 6(Mg) 和 8(Ca, Sr, Ba)。CaF₂(萤石) 为标准的晶体结构类型, 其

表 5.3 碱土金属卤化物的晶体结构^(a)

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
F	石英(SiO ₂)	金红石(TiO ₂)	萤石(CaF ₂)	萤石(CaF ₂)	萤石(CaF ₂)
Cl	链式(BeCl ₂)	CdCl ₂	畸变 TiO ₂	畸变 TiO ₂	PbCl ₂
Br	链式(BeCl ₂)	CdI ₂	畸变 TiO ₂	畸变 PbCl ₂	PbCl ₂
I		CdI ₂	CdI ₂	SrI ₂	PbCl ₂

(a) 关于这些结构的说明参见: 石英 (§ 9.3.4), 金红石 (§ 21.3.1), CdCl₂ (§ 29.3.2), CdI₂ (§ 29.3.2) PbCl₂ (§ 10.3.2) 萤石、BeCl₂ 链和 SrI₂ 的结构在本节中叙述。

立方单元晶胞在图 5.2 中示意出来。其它的卤化物(Cl, Br, I) 则表现出一种形成非三维结构的递变趋势: 卤化铍形成链式结构(如上所述), 其它卤化物形成层状晶格结构(如 CdCl_2 , CdI_2 和 PbI_2)。在这类化合物中, SrI_2 是唯一的七元配位的(图 5.3), 在 EuI_2 中也可以发现类似的配位多面体, 但在这两种化合物中, 配位多面体的连接方式不同⁹。

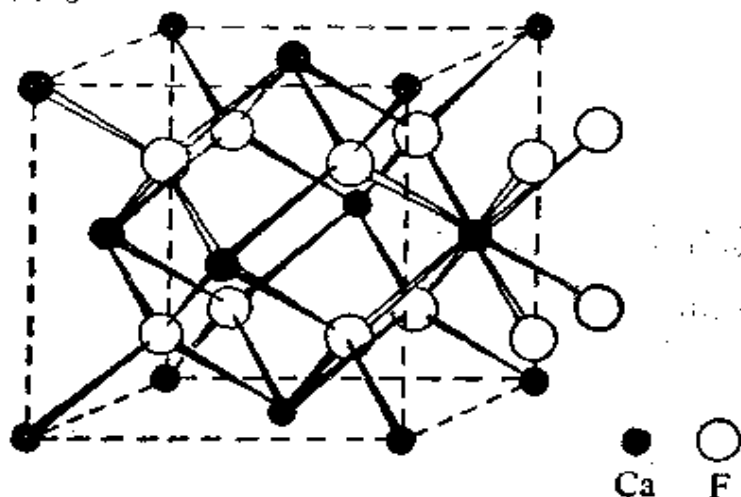


图 5.2 CaF_2 的单元晶胞

【图中表明了Ca被8F以八元(立方体形的)配位, 而F被4Ca以四元(四面体形的)配位的情况。该结构也可以想象为: Ca 的一个面心立方点阵, 点阵中的全部四面体空隙均被F所占据】。

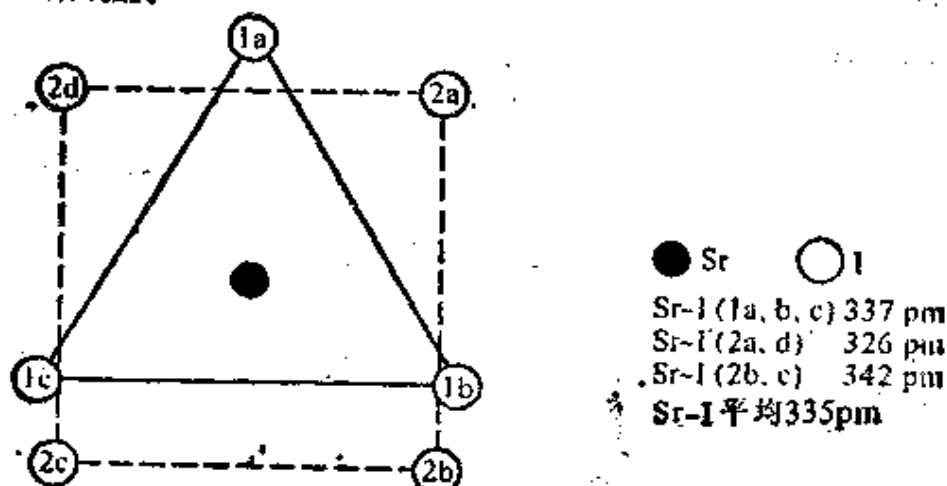


图 5.3 表示Sr被I七元配位的 SrI_2 结构图

【平面1与平面2近于平行(4.5°), 平面1a2a2d与平面1b2b2c1c之间成 12° 角⁹】

⁹ B. T. Rietschee and H. Bärnighausen, The crystal structure of SrI_2 , *Z. anorg. allgem. Chem.* **368**, 62~72.

碱土金属中最重要的氟化物是 CaF_2 , 因为这种矿物(萤石)是氟的唯一的一种大规模资源 (§ 17.11)。现在全世界氟的年产量已超过 500 万吨, 其中主要的出产国是墨西哥(24%)、苏联(10%)、西班牙和中国(各 8%)、法国和蒙古(各 7%)、意大利、英国和南非(各 5%)。最大的消费国是美国, 但它对氟需求量的 85% 依靠进口。 CaF_2 是一种白色、高熔点(1418°C)的固体, 它在水中的溶解度很低, 因而可在定量分析中使其形成沉淀。其它氟化物(除 BeF_2 外)的熔点也很高, 且几乎不溶于水。与此相反, 氯化物则易于溶解, 其熔点也低得多($715^\circ\text{C} \sim 960^\circ\text{C}$); 它们极易形成大量的水合物并且溶于酒精。 MgCl_2 是一种最重要的工业用镁盐 (§ 5.2.2), 它在海水中的浓度仅次于 NaCl 。 CaCl_2 也是一种非常重要的盐类, 这点在前面已经提及。它的传统用途包括:

(a) 作致冷装置的盐水(此盐水也可以用于充满拖拉机和推土设备的充气轮胎, 以增加其牵引力);

(b) 用于控制高速公路和一般路面(人行道)上的积雪和冰层——含 CaCl_2 质量百分比为 30% 的 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的低共熔混合物, 在 -55°C 时熔化(与此对比, $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 的低共熔混合物在 -18°C 时熔化);

(c) 用于控制二级道路、未铺砌的街道和高速公路边缘处的灰尘;

(d) 用于海洋运输及贮存堆放煤和矿石的防冻;

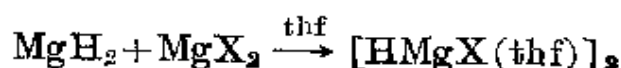
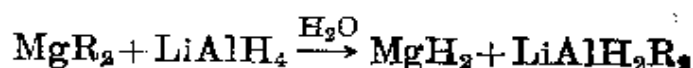
(e) 用于混凝土混合物中, 使其较快地开始固化, 得到较高的早期固化强度和最终固化强度。

在美国, CaCl_2 的产量可达百万吨级水平。

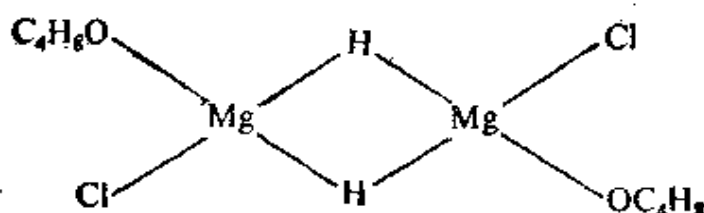
溴化物和碘化物的熔点继续趋于降低; 在水中的溶解度趋于升高, 而且易溶于酒精、乙醚等这一点也值得注意。实际上, MgBr_2 可以形成很多种晶形的溶剂化物, 例如 $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{ROH}$ ($\text{R} = \text{Me}$),

Et, Pr), $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{Me}_2\text{CO}$, $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$, 还有大量的氨合物 $\text{MgBr}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n=2\sim6$)。IIA 族阳离子形成配合物的能力显著强于 IA 族阳离子的 (§ 4.3.6)。

碱土金属的盐 MHX (此处 $\text{M}=\text{Ca}$, Sr 或 Ba , $\text{X}=\text{Cl}$, Br 或 I) 可以用氢化物 MH_2 和适当的卤化物 MX_2 一起熔融, 或将 $\text{M} + \text{MX}_2$ 在 900°C 的 H_2 气氛中加热制备。虽然这些氢卤化物中的氢原子没有被直接定位, 但它们仍然显示出具有 PbClF 的层状晶格结构。镁的类似化合物的结构显得更难捉摸, 前面的制备方法只能产生物理混合物。然而 MgClH 和 MgBrH 可以用特殊活化了的 MgH_2 与 MgX_2 在四氢呋喃 (thf, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) 中制成溶剂化的二聚物:



这类氯化物可以形成结晶, 但溴化物却发生歧化。根据分子量和红外光谱数据, 可以假设为如下结构:



5.3.3 氧化物及氢氧化物^{4,10}

获得氧化物 MO 的最好方法是煅烧碳酸盐 (§ 5.3.1, 5.3.4); 在红热时使氢氧化物脱水则提供出另一种可能的制备方法。BeO (类似于其它的铍的硫属元素化合物) 具有纤锌矿结构 (§ 29.3.1), 而且是一种极好的耐火材料, 熔点极高 ($2530^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$), 在熔点温

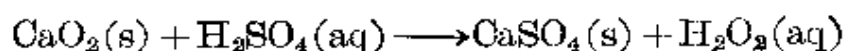
¹⁰ D. A. Everest, Beryllium, *GIC*, Vol. 1, pp. 531~90 (1973).

度以下其蒸气压可以忽略; 它的化学稳定性好, 热传导率很高且比任何其它非金属甚至某些金属的导热率都高。该族的其它氧化物都具有 NaCl 结构, 其碱土元素的化合物也具有这种结构 (MgTo 除外, 它具有纤锌矿结构)。它们的晶格能和熔点也非常高: MgO 的熔点为 $2826^{\circ} \pm 30^{\circ}\text{C}$, CaO 为 $2613^{\circ} \pm 25^{\circ}\text{C}$, SrO 为 2430°C , BaO 为 1923°C 。这些化合物呈大块状时化学活性稍差, 但是随着颗粒大小的减小和原子量的增加其活性明显增强。重要的反应是它们与 CO_2 和 H_2O 的反应 (与制备氧化物的反应相反)。MgO 广泛地用作耐火材料; 它与 BeO 类似, 非同寻常地, 它既是一种极好的导热体, 又是一种优质的电绝缘体, 因此被广泛地用作民用加热炉灶及其它类似设备中的电绝缘散热器。CaO (石灰) 在很多国家中都已大规模地生产, 实际上, 它的产量仅次于最大量的化工产品 H_2SO_4 而居第二位 (参见 § 5.3.4 的专题资料)。1979 年单是美国的石灰产量就超过了 1800 万吨。石灰的主要用途是在炼钢中作助熔剂 (45%)、用于生产钙的化学试剂 (10%)、水处理 (10%)、污水处理及控制空气和水的污染 (5%)、制造纸和纸浆 (5%)、制造非铁金属 (5%)。CaO 的批发价格每吨约 45 美元 (1981 年)。

除了氧化物 (MO) 之外, 对于较重的碱土金属来说, 已知还有过氧化物 MO_2 , 以及一些关于 Ca, Sr 和 Ba 的黄色超氧化物 $\text{M}(\text{O}_2)_2$ 的报道; 不纯的臭氧化物 $\text{Ca}(\text{O}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{O}_3)_2$ 也有过报道¹¹。正如碱金属的情况一样, 这些化合物的稳定性随着金属的电正性及体积的增加而增加; 已知铍没有过氧化物; 无水 MgO_2 只能在液氮溶液中获得, 其水溶液反应将导致生成各种过氧化物的水合物; CaO_2 可以通过 $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的脱水得到, 而不能通过直接氧化制取, 但是, SrO_2 却可以在高压氧气中直接合成, BaO_2 则在

¹¹ N. G. Vannerberg, Peroxides, superoxides, and ozonides of the metals of Groups IA, IIA, and IIB, *Prog. Inorg. Chem.* **4**, 125~97 (1962)

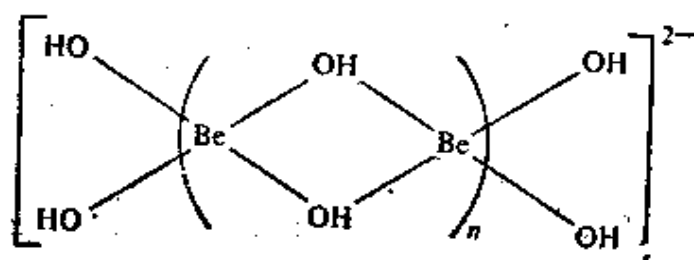
500°C 的空气中就很容易形成。如所预料, 这些化合物能与含水试剂反应, 并可以用作氧化剂及漂白剂:



MgO_2 具有黄铁矿结构 (§ 15.2.1), CaO_2 , SrO_2 和 BaO_2 的结构则与 CaC_2 的类似 (§ 8.4)。

IIA 族元素的氢氧化物在性质上表现出平稳渐变的趋势, 例如其碱性、溶解度以及从相应氧化物形成氢氧化物时释放的热量都是稳步增加的。 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 为两性, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是一种弱碱, 作成一种水中悬浮液(氧化镁乳)广泛地用作防酸助消化药①。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 是中强碱或强碱, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 在强度上近似于碱金属的氢氧化物。

铍盐在水中迅速水解, 生成一系列结构未定的氢氧配合物; 其平衡状态很敏感地依赖于初始浓度、pH 值及温度等, 并且当比值 $\text{OH}^-/\text{Be}^{2+}(\text{aq}) > 1$ 时, 开始沉淀。进一步加碱则沉淀重新溶解, 所得溶液的性质是与其中有下列类型的均聚阴离子一致的(至少定性上是如此):



更进一步加碱, 由于增加羟基而使这种链式阴离子逐渐解聚, 直到最后形成单核的铍酸盐阴离子 $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。很明显, 这与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 类似。

$\text{Be}(\text{OH})_2$ 室温下在水中的溶解度仅约为 $3 \times 10^{-4} \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 与此

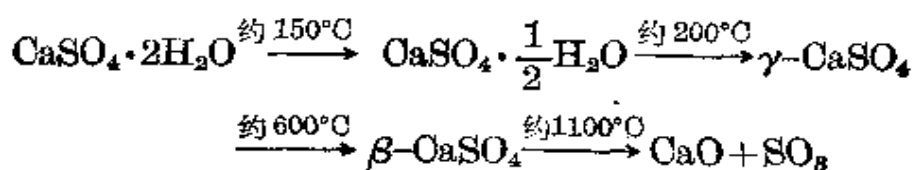
①注意: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 虽是弱碱, 但按质量考虑它可以中和的酸为 NaOH 所能中和的 1.37 倍, 为 NaHCO_3 所能中和的 2.85 倍。

相比, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 约为 $3 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 约为 $1.3 \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 。铍和钡的氢氧化物的溶解度更大(在 20°C 时分别为 $8 \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $38 \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)。

$\text{M}(\text{OH})_2$ 的晶体结构也遵循同族的递变趋势⁵。 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 以 4-配位的 Be 结晶成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 型的结构, 可以认为这种结构是一种被氢键畸变了的金刚石或方石英(SiO_2) 的晶格。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (水镁石) 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 具有 6-配位的阳离子, 它们处于 CdI_2 型层状晶格结构的同层内, 而 OH 键则垂直于各层并在层间形成很强的 $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ 氢键。对 CdI_2 型结构来说, 铍太大, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 的特点是 7-配位的 $\text{Sr}(3+4)$, 其结构为共边单帽的三棱柱形, 而没有氢键 [$\text{Sr}(\text{OH})_2$ 的一水合物则在 Sr 周围有双帽的三棱柱形配位]。 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的结构更复杂, 尚未完全确定。

5.3.4 含氧酸盐及配位化合物

前面已经论述了碱土金属含氧酸盐的化学性质递变趋势及其对地球化学的重要性 (§ 5.2.1), 特别是碳酸盐和硫酸盐, 它们在工业上的极大重要性怎样强调也不过分(见论述石灰石和石灰的专题资料)。硫酸钙通常以二水合物(石膏)的形式存在, 不过人们也开采硬石膏(CaSO_4)。雪花石膏是一种细粒状的致密的非晶质形式的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 类似于大理石。当石膏在 $150^\circ \sim 165^\circ\text{C}$ 中焙烧时, 它会失去大约 $3/4$ 的结晶水而得到半水合物 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, 也称熟石膏, 因为当初它是从开采的石膏中得到的。将石膏在高温下加热, 可以得到各种无水形式:



虽然石膏的开采规模不如石灰石的大,但它仍然是一种主要的工业矿物。1977年石膏世界总产量达到6550万吨,主要生产国为美国(18.5%)、加拿大(10.8%)、伊朗(10.3%)、法国(8.9%)、苏联(7.9%)、西班牙(6.6%)、意大利(6.4%)和英国(5.0%)。生石膏的价格(1977年在美国)每吨约为6美元,烧石膏每吨约25美元。在美国使用的石膏中,大约28%为未焙烧过的石膏,并且绝大多数用于制造卜特兰水泥(§ 7.3.4)或用于农业生产中。烧石膏实际上几乎全部(95%)用于生产预制件,主要是墙板,余下的部分则作工业和建筑用的熟石膏。

为方便起见,其它含氧酸盐和二元化合物放在以后各章相应的非金属中讨论。

石灰石和石灰的工业用途

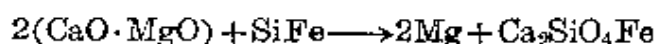
碳酸钙最普遍的存在形式是石灰石矿,同时也常以白垩、大理石、珊瑚、方解石、七叶树碱和白云石(含镁)的形式存在。石灰石和白云石广泛地用作建筑材料和道路填料,而且在世界范围内都对它们进行着大规模的开采。 CaCO_3 还是一种重要的化工原料,是生产生石灰(CaO)和熟石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的主要原料。正如下面将指出的,这些化学物质对于大部分的化学、冶金和建筑业都是至关重要的,其它物质的生产规模几乎没有可与之相比的^{11a}。例如,1977年石灰的世界产量超过1.1亿吨,当然这个数字与卜特兰水泥的产量(1977年达7.77亿吨)相比较仍相形见绌。这种水泥是用石灰石、沙子与粘土焙烧而成的(§ 7.3.4)。

钢铁工业中要消耗大量的石灰,它用作熔剂以除去P, S, Si和少量的Mn。氧气顶吹炼钢典型的用量是每吨钢用75 kg石灰,或使用更多的(100~300 kg)白云石熟石灰,后者可以明显地延长耐火炉衬的寿命。石灰还用作拉拔钢丝的润滑剂,并可用于中和酸洗溶液里多余的硫酸。在冶金工业中的另一个应用是生产Mg(§ 5.2.2):在硅钢(Pidgeon法)的冶炼中也使用白云

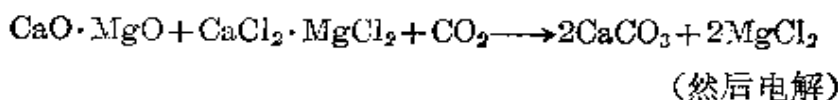
^{11a} R. S. Boynton, *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*, 2nd edn., Wiley, Chichester, 1980, 575 pp.

石灰,并且在两种 DOW 电解法中都需要石灰。

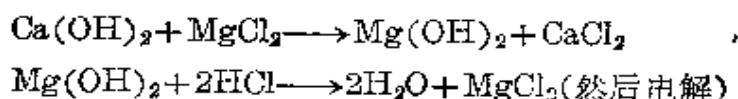
Pidgeon 法(硅钢)



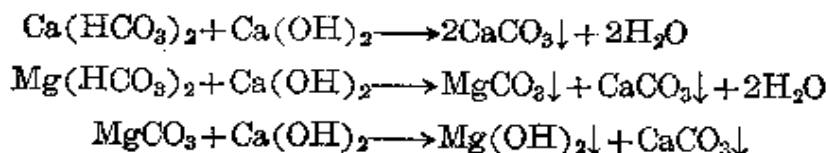
DOW 法(用天然盐水)



DOW 法(用海水)



石灰是在饮用水和工业用水的处理中使用吨位最大的化学物质。它与明矾和铁盐一起用于凝聚水中悬浮固体和消除水中的混浊物。它也用于水的软化以降低水的暂时硬度(碳酸氢盐)。典型的反应是:



等等。石灰的另一个应用是中和酸性水(以及工业水),并维持生物氧化处理污水的最佳 pH 值。另外石灰还主要用在除尘器中,消除老式燃料发电站和冶金炉的排气管中的 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 。

在化学工业中,石灰用于生产碳化钙(供生产乙炔用, § 8.4)、氨基腈 (§ 8.8) 及大量其它化学试剂。石灰还主要消耗在玻璃生产中,普通玻璃的成分中一般约含 12% 的 CaO 。用砷酸与石灰中和可得到砷酸钙杀虫剂,它可用于控制棉铃虫、苹果蛾、西红柿虫和科罗拉多 (Colorado) 马铃薯甲虫的灾害。石灰-硫喷射液以及波尔多 (Bordeaux) 混合物 $[\text{CuSO}_4 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2]$ 都是重要的杀菌剂。

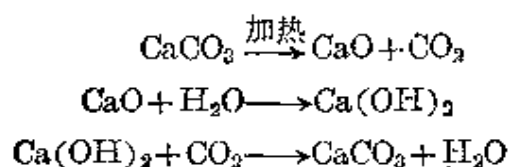
在造纸和纸浆工业中也消耗大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和特制的 CaCO_3 沉淀(与天然存在的 CaCO_3 不同)。石灰在纸浆生产中最大的用量是用作硫化车间(生产牛皮纸)的一种苛化剂 (§ 4.3.5)。在此, Na_2CO_3 废液与石灰反应,重新生成该过程所用的苛性钠:



大约 95% 的 CaCO_3 淤渣被干燥并在转窑中重新焙烧以回收 CaO 。通过石灰与 Cl_2 的反应,可以制取用于纸浆生产的次氯酸钙漂白液 (§ 17.2.8)。

特制的 CaCO_3 沉淀广泛地用于生产优质纸。这种特制的 CaCO_3 沉淀是

通过焙烧石灰石,分别收集 CO_2 和 CaO , 然后将 CaO 水化并再次碳酸盐化而制成的:



所得到的晶型及晶粒的大小、性质都取决于温度、pH 值、混合比、浓度条件和添加剂的有无。随后常将细小的晶体涂上脂肪酸、树脂胶和湿润剂以改善它们的流动性。在美国,根据这种特制 CaCO_3 沉淀的等级不同,其价格范围为每公斤 8~25 美分(1978 年)。 CaCO_3 可以增加纸张的亮度、不透明度、渗透墨水的能力和光滑度。而且高浓度的 CaCO_3 可以降低高岭土添加剂所产生的高光泽,形成一种不光滑或无光泽的涂层,这种纸特别适合于作教科书用纸。这种纸含特制 CaCO_3 沉淀的质量可为 5~50%。该化合物还经常用作橡胶、乳胶、壁漆和瓷漆以及塑料的填料(其填入质量约为 10%),以改善它们的隔热性、尺寸稳定性、刚度、硬度和加工性能。

特制 CaCO_3 沉淀在家庭和医药中的用途包括:直接用作防酸剂、牙膏中的软磨料、食物中浓缩钙的来源、口香糖的组分和化妆品中的填料。

在奶制品工业中,石灰也有许多应用。从全奶中分离出奶油时,通常加入石灰水,以便在巴氏灭菌消毒法之前降低其酸性并转化为黄油。然后将撇去奶油的牛奶酸化以分离出酪蛋白,将酪蛋白与石灰混合以制成钙酪胶。将剩余的撇去奶油的牛奶(乳清)发酵,然后加入石灰,便可得到乳酸钙。用作药品或是在重新酸化时制造乳酸。同样,制糖工业也离不开石灰:未加工的糖汁与石灰反应生成钙化蔗糖沉淀,因而从磷酸盐和有机杂质中分离提纯。随后用 CO_2 处理,生成不溶性的 CaCO_3 和纯净的可溶性的蔗糖。通常将这一循环反复几遍:一般蔗糖每吨需要大约 3~5 kg 的石灰,而甜菜糖需要该数量的 100 倍,即每吨糖需用约 1/3 吨石灰。

铍是唯一能形成一系列稳定的、易挥发的、化学通式为 $[\text{OBe}_4(\text{RCO}_2)_6]$ 的分子型碱式羧酸盐(在上述化学通式中: $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Ph}$ 等)。这些白色的晶体化合物易溶于有机溶剂(包括链烷),而不溶于水或低级醇,其中以“碱式醋酸铍”($\text{R} = \text{Me}$)最典型。其最简单的制取方法是将铍的氢氧化物或氧化物与羧酸一起回流加热;通过所得到的化合物与另一种有机酸或氯代酸反

应,就能制取混合型的碱式羧酸盐。这种结构(图5.4)的特点是1个中心氧原子被4个铍原子呈四面体形包围,该四面体的6个棱由6个醋酸根按如下方式桥连,使每个Be也被4个氧以四面体形配位。 $[\text{OBe}_4(\text{MeCOO})_6]$ 的熔点为 285°C ,沸点为 330°C ,除了在极端条件下外,它对热稳定并且不易氧化,仅被热水缓慢地水解,但在无机酸中迅速分解,并生成相应的铍盐和游离的羧酸水溶液。碱式硝酸盐 $[\text{OBe}_4(\text{NO}_3)_6]$ 表现出具有类似的由硝酸根桥连的结构。该化合物的制备法是,首先将 BeCl_2 溶解在 N_2O_4 /乙酸乙酯中,得到溶剂化物 $[\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4]$ 晶体;然后将其加热到 50°C 即可得到 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ 在 125°C 时突然分解成 N_2O_4 和 $[\text{OBe}_4(\text{NO}_3)_6]$ 。

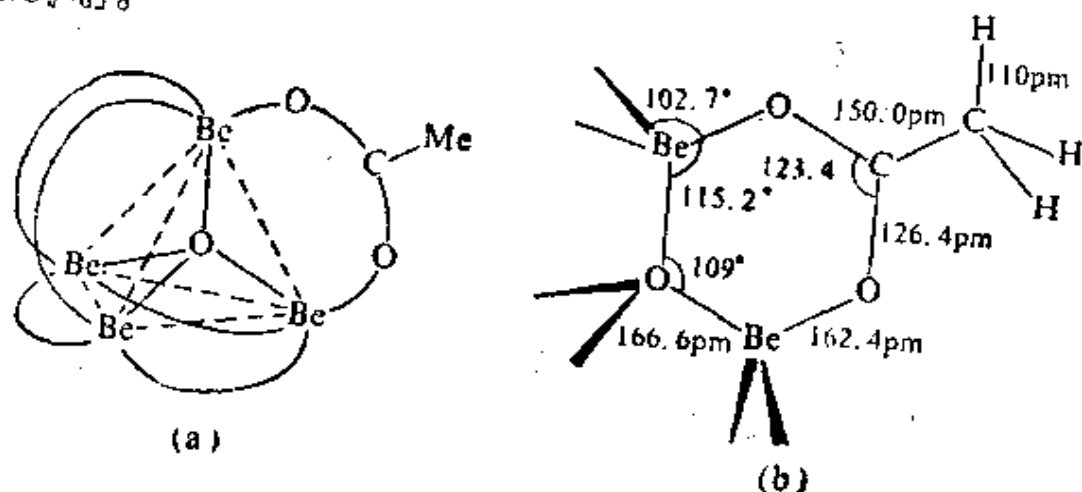


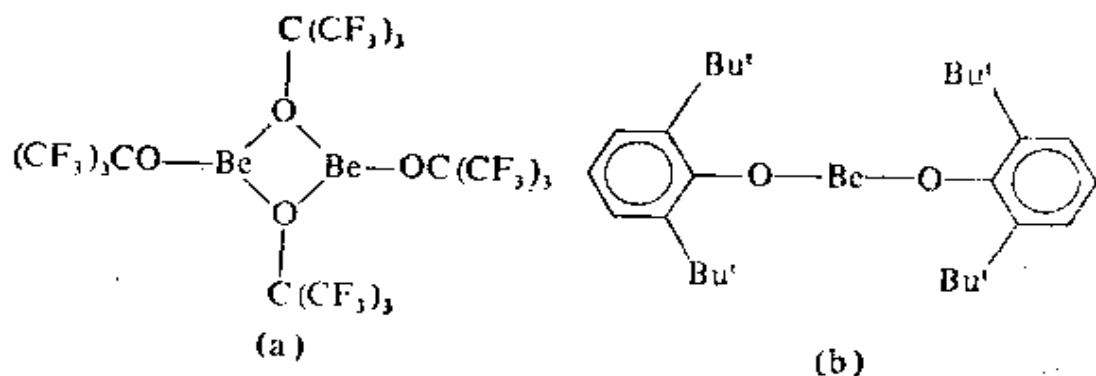
图5.4 “碱式乙酸铍”的分子结构示意图

(a) 4Be 在中心氧的周围成规则的四面体形排列,6个桥连的醋酸根则成八面体形排列

(b) 一个非平面形的六元环的详细尺寸,这样的环共有6个;Be原子在距醋酸根平面的上、下各24 pm处。醋酸根中的2个氧原子是等价的。中间的间距(166.6 pm)极接近BeO本身的Be—O距离(165 pm)

除了上述碱式羧酸盐之外,铍还能与一些配体形成整合物及桥连配合物,这些配体包括草酸根离子 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、醇盐、 β -二酮盐和1,3-二酮盐等阴离子。¹⁰它们几乎总是以4-配位Be为特征,然而极端拥挤的空间会使配位数减少到3或甚至为2,例如,1975年制

备出的极易挥发的醇盐二聚体[图(a)]以及自1972年以后已知的唯一单体——双(2,6-二特丁基苯酚)铍盐就是这样的[图(b)]。



对于铍的卤合物人们已经十分熟悉，但是含有氮配体的铍配合物却非常少见。例外的是金属铍与酞腈(苯二甲腈)1,2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$ 反应制成的蓝色酞花青配合物，它算是平面形4-配位铍的一个不寻常例子(图5.5)。该配合物容易获得两个 H_2O 分子，形成一种极其稳定的二水合物，这可能是由于断开了两个相邻的 $\text{Be}-\text{N}$ 键，而在大环平面的上面和下面成四面体角度的位置上各形成了一个 $\text{Be}-\text{O}$ 键所致。

Mg 几乎不能形成 MX_4^{2-} 型卤合物，但是曾报道过 $[\text{NEt}_4]_2[\text{MgCl}_4]$ ；对较重的碱土金属来说，尽管其水合物及其它溶剂合物已为人们熟知，但其配合物的例子却较少。诸如EDTA和多磷酸盐这类含氧螯合物在分析化学中十分重要，并且在除去硬水中的 Ca 离子时也是必不可少的。这些配合物并不存在单一的稳定性次序，这是由于配合物的稳定性敏感地取决于种种因素：在这里，几何条件并不重要，较小的离子常常形成较稳定的配合物，但在多齿大环配体的情况中，位阻因素则能起决定性作用。因此，联环己烷-18-冠-6 (§4.3.6)与锶、钡要比与钙(或碱金属)形成的配合物稳定得多，如图5.6所示。¹²其结构数据也可得到，图5.7表示

¹² 参见第四章的文献26和30。

的是一个溶剂化的 8-配位钙配合物例子 [(苯并-15-冠-5)- $\text{Ca}(\text{NCS})_2 \cdot \text{MeOH}$]。该配位多面体是不规则的, 钙位于 5 个乙醚氧 ($\text{Ca}-\text{O}$ 平均值为 253 pm) 的中间平面之上, 而对面由甲醇分子 ($\text{Ca}-\text{O}$ 为 239 pm) 和 2 个不等价的异硫氰酸酯基 ($\text{Ca}-\text{N}$ 为 244 pm) 配位, 分别形成 153° 和 172° 的 $\text{Ca}-\text{N}-\text{Cs}$ 角¹³。已知还有碱土金属的隐合物 (§ 4.3.6), 其遵循的稳定性次序为 $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ 。¹²

在 IIA 族元素的大环配合物中, 具有突出重要性的是叶绿素, 它们是镁的变形卟啉配合物。这些化合物对于绿色植物的光合作用是必不可少的 (见下列专题资料)。镁和钙在动物的生物化学作用中也是至关重要的: 镁可以触发磷酸盐转变成酶, 以供神经脉冲传递、肌肉收缩和碳水化合物新陈代谢。钙是生长骨骼和牙齿、维持心脏有规律的跳动和血液凝聚所必需的元素^{13a~13f}。

¹³ J. D. Owen and J. N. Wingfield, A new conformation of the cyclic polyether benzo-15-crown-5 in its solvated complex with calcium isothiocyanate: X-ray crystal structure analysis, *JCS Chem. Comm.* 1976, 318~19.

^{13a} W. E. C. Wacker, *Magnesium and Man*. Harvard University Press, London, 1980.

^{13b} M. N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, Wiley, London, 1972, Chap. 8, The alkali metal and alkaline earth metal cations in biology, pp. 256~82.

^{13c} G. L. Eichhorn (ed.), *Inorganic Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1973, 2 Vols., 1263 pp.

^{13d} B. S. Cooperman, The role of divalent metal ions in phosphoryl and nucleotidyl transfer, Chap. 2 in H. Sigal (ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 5, Dekker, New York, 1976, pp. 80~125.

^{13e} K. S. Rajan, R. W. Colburn, and J. M. Davis, Metal chelates in the storage and transport of neurotransmitters, Chap. 5 in H. Sigal (ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 6, Dekker, New York, 1976, pp. 292~321.

^{13f} F. N. Briggs and R. J. Solaro, The role of divalent metal in the contraction of muscle fibres, Chap. 6 in H. Sigal (ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 6, Dekker, New York, 1976, pp. 324~98.

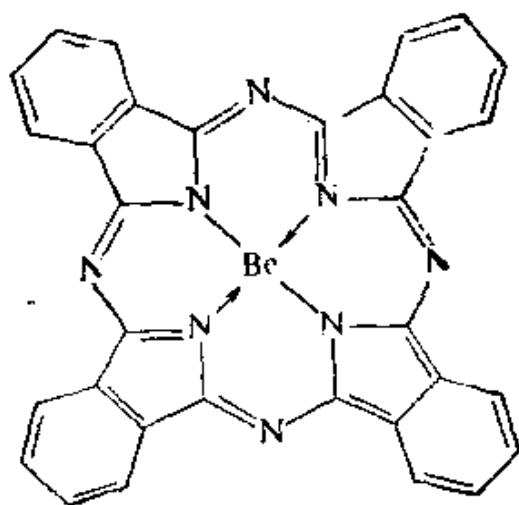


图 5.5 皱的酞花青配合物

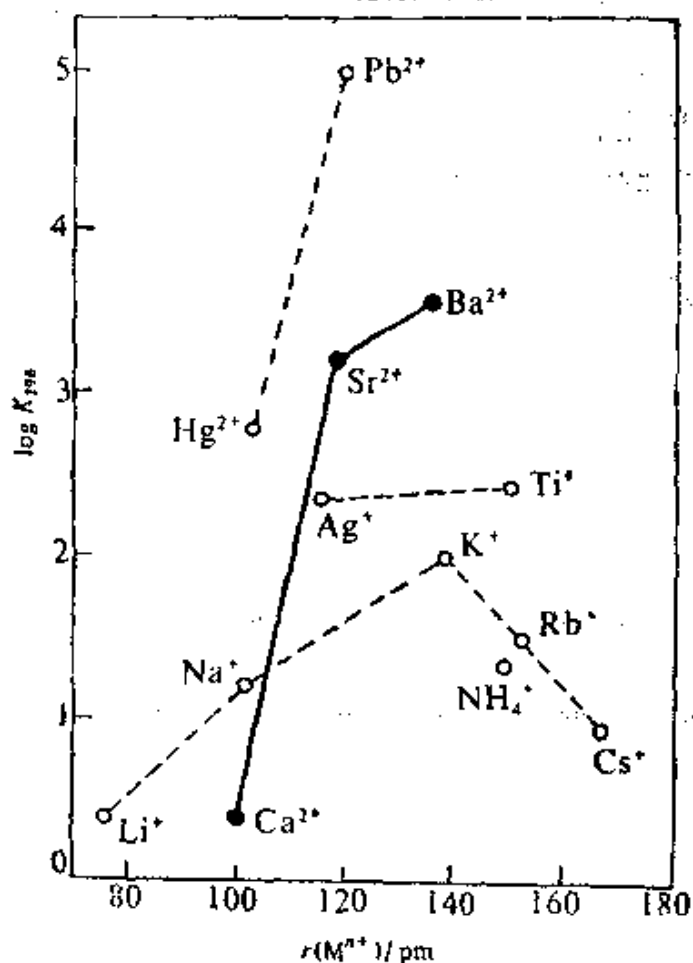


图 5.6 联环己烷-18-冠-6 醚与不同阳离子的配合物的稳定常数 K

(注意: 虽然 Ca^{2+} , Na^{+} 和 Hg^{2+} 的半径十分相近, 但稳定常数之比却为 1:63:225。另外, K^{+} 和 Ba^{2+} 具有相近的半径, 但 K 的比例却相反, 为 1:3.5)

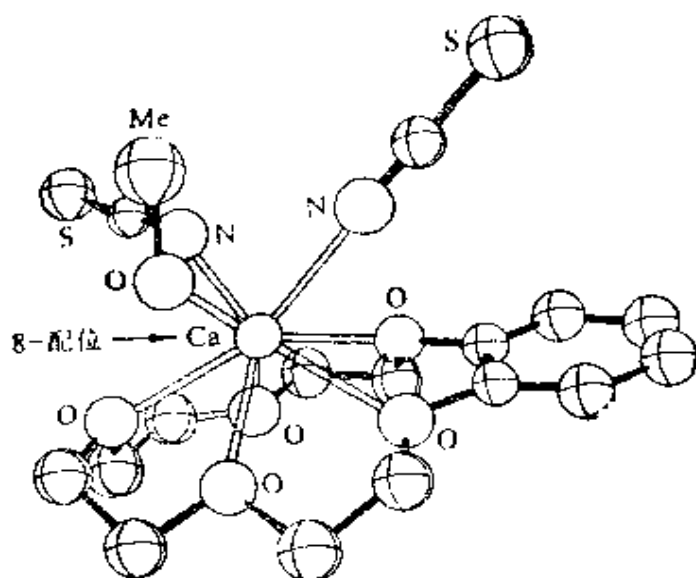
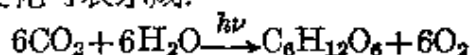


图 5.7 苯并-15-冠-5- $\text{Ca}(\text{NCS})_2\text{-MeOH}$ 的分子结构

叶绿素与光合作用

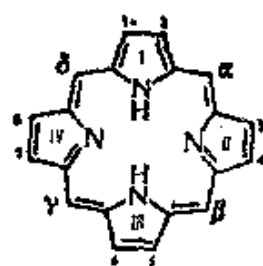
光合作用是绿色植物将大气中的 CO_2 转变成象葡萄糖那样的碳水化合物。整个化学变化可表示成:



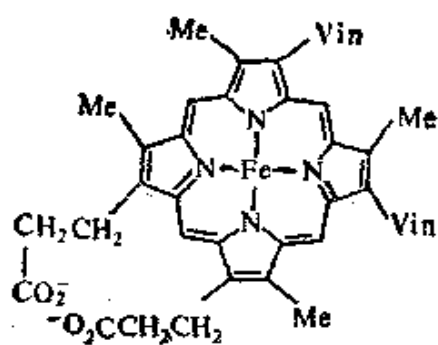
当然上述表示的只是个大致过程而且有点过于简单化。这个过程始于绿色的含镁色素感光, 这种色素的俗名为叶绿素 (chlorophyll; *chloros* 的希腊文 $\chi\lambda\omega\rho'os$ 为绿色, *phyllon* 的希腊文 $\phi\acute{\upsilon}\lambda\lambda\omicron\nu$ 为叶子), 随后的许多过程是在黑暗中进行的。整个过程吸热 ($\Delta H \approx 469 \text{ kJ/mol CO}_2$), 而且不止一种叶绿素参予。该过程还涉及到一种组成未知的锰配合物、各种含铁的细胞色素和铁氧化还原蛋白 (§ 25.3.5) 以及一种含铜的质体蓝素等。

光合作用基本上是将电磁辐射能(光)转变成化学能以形成三磷酸腺苷 (ATP), 并减少烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸 (NADP) (§ 12.3.6) 的过程。这种能量最终将 CO_2 固定成碳水化合物并释放出 O_2 。正因为如此, 该过程是所有生命体营养作用的基础并提供燃料(木材、煤和石油)、纤维(植物纤维)和无数有用的化合物。干燥谷物中约 90~95% 的质量是由空气通过光合作用固定的 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 构成的, 只有 5~10% 来源于由土壤中获取的矿物质和氮。虽然这一系列过程的细节还没有被人们完全认识, 但是自 1948 年以来, 由于使用了新兴的放射性 $^{14}\text{CO}_2$ 测试和纸上色层分析法, 人们对这个问题的认识取得了巨大进展。M. Calvin 及其研究组借助这些手段和经典的有机化学理论探测到生物合成的途径, 从而为我们今天对复杂的反应系列的理解奠

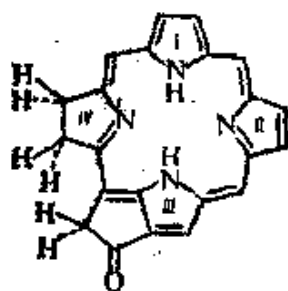
定了基础。Calvin“由于他对植物中二氧化碳吸收的研究”而获得 1961 年诺贝尔化学奖^{18a}。



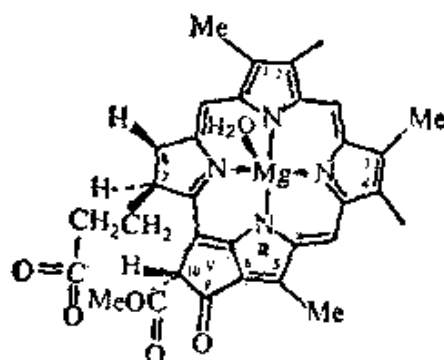
(1) 卟啉



(2) 血红蛋白

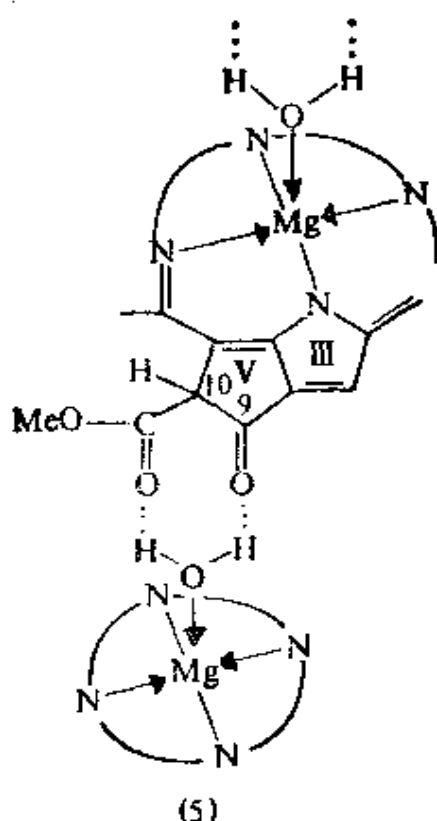


(3) 二氢叶绿素



(4) 叶绿素a(叶绿基类异戊二烯基是
 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CHMe}$)

^{18a} M. Calvin, The path of carbon in photosynthesis: Nobel Lectures in Chemistry 1942~62, Elsevier, Amsterdam, 1964, 618~44.



叶绿素是含有大环配体的镁的配合物, 这种大环配体是由母体四吡咯分子的卟吩[见上图结构(1)]演变来的。因此与卟啉(取代的卟吩)配合物有关, 而该配合物存在于血红素蛋白如血红蛋白、肌红蛋白及细胞色素中 (§ 25.3.5)。[卟啉 porphyrin 的名字来自其具有特征的紫红色显色作用, 该显色作用是在这些生物碱酸化时发生的(porphoros 的希腊文 $\pi\acute{o}\rho\phi\upsilon\rho\text{-}os$ 意为紫色)]。上图结构(2)中画的是血红素基。当卟吩的吡咯环 IV 中的 C=C 双键对位加氢, 而且在环 III 和邻位的(γ)甲川之间形成环戊酮时, 就产生二氢卟吩的大环[上图结构(3)], 它是各种叶绿素的基础。结构 4 表示的是叶绿素 a (Chl-a); 它是最常见的叶绿素, 而且在所有释放 O_2 的生物体中均可找到它。它是由 R. B. Woodward 及其研究组在 1960 年用完全对映的整体物合成的, 是杰出的精湛技巧的一次巨大成功。其它的叶绿素是:

叶绿素 b: 其中 3-Me 被 $-CHO$ 取代; 它存在于较高级的植物和藻类中。叶绿素 b 与叶绿素 a 之比约为 1:3。

叶绿素 c: 其中位置 7 处被丙烯酸基 $-CH=CHCOOH$ 替代。它存在于硅藻和棕色藻类中。

叶绿素 d: 其中 2-乙烯基被 $-CHO$ 取代。

应该注意到二氢卟吩大环比完全平面形的稍有“变化”，镁原子在 4 个氮原子平面以上约 30~50 pm 处。事实上，镁并不是 4- 配位的，而是再带 1 个（有时带 2 个）其它配体——尤其可能是水分子，因为水分子通过氢键连到相邻的叶绿素分子的环戊酮环 V 上，可将基本的叶绿素单元联成整体，在这一过程中作为配体的水分子起着决定性作用[见上图结构(5)]。

在叶绿素体中，叶绿素的功能是吸收可见光谱的红色部份 (680~700 nm) 的光子，并把这种激发能传递到复杂反应系统中的其它化学介质上。至少包含两种光合作用：开始的光合作用 II (§ 13.3.6) 吸收 680 nm 的光子，接着发生光合作用 I (§ 14.1.2)。所发生的详细氧化还原反应过程以及目前已得到阐明的酶催化合成的路径（在黑暗中反应），在生物化学教科书中都有描述，超出了我们所要讨论的范围。镁离子在反应过程中明显地起着如下作用：(a) 保持大环十分稳定，从而能量不致因热振动而轻易消耗掉；(b) 与水分子配位，在此水分子以氢键介于相邻叶绿素分子之间；(c) 因此它提高了由短命的单重激发态（由大环吸收一个光子而开始形成的）变成相应的长命三重态的速度（三重态包含在氧化还原链中，因为这涉及到相距 1500~2000 pm 的几个分离的叶绿素单元之间的氢键体系）。然而，在所有的金属中为什么只有镁具有这种作用，原因尚不清楚。

5.3.5 金属有机化合物¹⁴

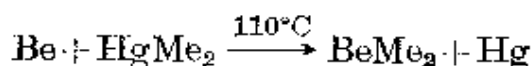
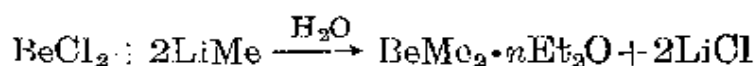
铍和镁很容易形成含 M—C 键的化合物，这是与其趋于形成共价键相一致的。但象碱金属一样，同族内的反应活性随其电正性的增加而增加。钙、锶或钡的金属有机化合物很少能被分离出来。

铍

二烷基铍 (BeR_2 , $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^d, \text{Bu}^n$ 等等) 可用烷基锂或 Grignard 试剂与 BeCl_2 在醚溶液中反应制得，但是产物很难从醚中分离出来。而且，当需要的是纯净的化合物而不是溶液时，用

¹⁴ G. E. Coates, M. L. H. Green, and K. Wade. *Organometallic Compounds*. Vol. 1, *The Main Group Elements*, 3rd edn., Chap. II, Group II, pp. 71-121. Methuen, London, 1967.

金属铍与相应的二烷基汞加热来制取的方法更好:



BePh_2 (熔点为 245°C) 同样可用 LiPh 或 HgPh_2 制取, LiPh 过量时产生 $\text{Li}[\text{BePh}_3]$ 。二烷基铍是无色固体或粘稠液体, 在空气中自发燃烧并可以极迅速地被水激烈水解。X-射线分析表明, BeMe_2 (类似于 MgMo_2 , § 5.3.5) 也具有类似于 BeCl_2 (§ 5.3.2) 中的链式结构, 不过其成键最好是用 $\cdot\text{CH}_3$ 基的 2 电子 3 中心桥键来描述 [在 BeCl_2 中每个 $\text{Be}-\text{Cl}-\text{Be}$ 桥 (图 5.8) 总共有 4 个电子, 每个桥连的 Cl 原子形成两个 2 电子 2 中心键]。每个 O 原子的配位数为 5 (参见硼烷和碳硼烷中的化学键, § 6.4.2)。较高级烷基铍相聚合的程度逐渐减少, 空间上相当拥挤的 BeBu_2 则是单体物。就象多聚的 BeCl_2 一样, 加合强的配体会引起解聚, 最终形成

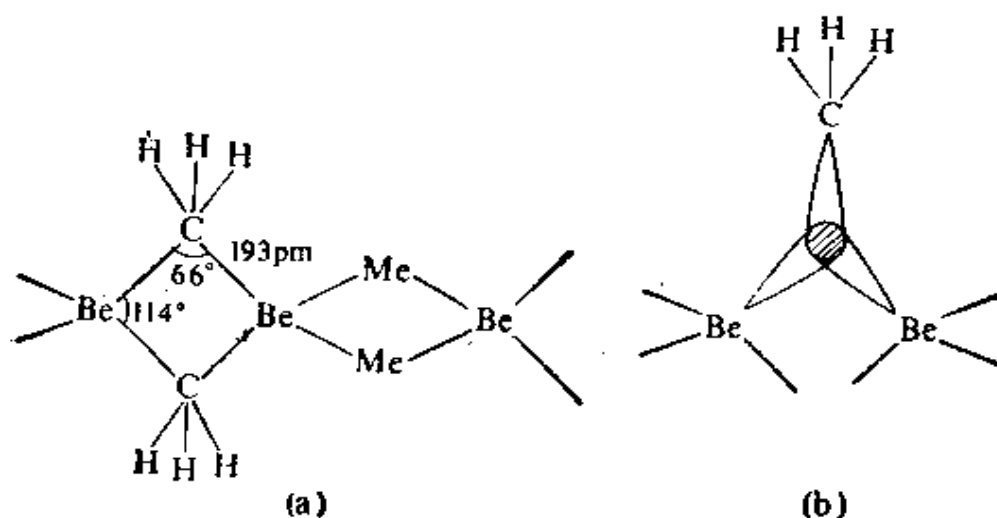
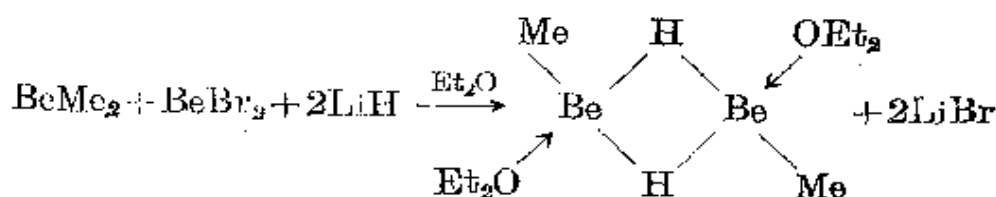


图 5.8 (a) BeMe_2 的链式结构

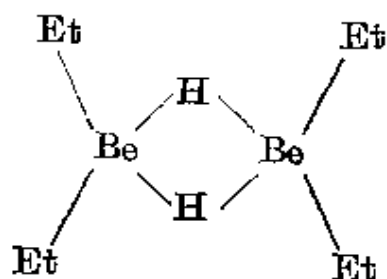
(表示了甲基桥的精确角度; $\text{Be}\cdots\text{Be}$ 的间距为 209 pm, 横跨甲基桥的两个 C 原子的间距是 315 pm。) (b) 用于形成一个 3 中心桥键的三个 sp^3 近似轨道的图示; 链的这种描述符合于碳处的准确成桥角度以及邻近 Be 原子靠得很近的事实。

单体加合物,例如 $[\text{BeMe}_2(\text{PMe}_2)_2]$, $[\text{BeMe}_2(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ 等。这些化合物高温分解时,释放出烯烃,并产生组分不同的含氢物种的混合物(还可参见 5.3.2)。

较符合化学计量比的烷基铍的氢化物,可以在 BeR_2 的参与下由 LiH 还原 BeBr_2 制得,例如,



配位的乙醚分子可以被叔胺替代。没有卤化物参与时,用 NaH 还原可产生类似的化合物 $\text{Na}_2[\text{Me}_2\text{BeH}_2\text{BeMe}_2]$, 对应的乙基衍生物可结晶成每摩尔 Na 带有 1 摩尔 Et_2O 分子的晶体,但是其中的 Et_2O 很容易在减压时去掉。该乙醚配合物的晶体结构如图 5.9 所示¹⁵。这种结构对再次说明下列事实是很重要的: 即要很明确地



区别固体中不同类型的化学键如离子型的 $[\text{Na}(\text{OEt}_2)]^{\frac{1}{2}}$, $[\text{Et}_2\text{BeH}_2\text{BeEt}_2]^{2-}$ 或聚合型的 $[\text{Et}_2\text{ONaHBeEt}_2]_n$, 是多么容易误入歧途。在这种结构中, 铍被 2 个 Et 和 2 个成桥的 H 以四面体形包围, 形成一个子单元。此外每个 H 被 2 个 Be 和 2 个 Na 以四面体形配位, 而每个 Na 则直接与 1 个 Et_2O 相连。 $\text{Be}-\text{C}$ 间距为 180 pm, $\text{Be}-\text{H}$ 为 140 pm, 极接近预期的值; $\text{Na}-\text{H}$ 为 240 pm, 等

¹⁵ G. W. Adamson and H. M. M. Shearer, The crystal structure of the etherate of sodium hydride-diethyl beryllate, *JOS Chem Comm.*, 1965, 240.

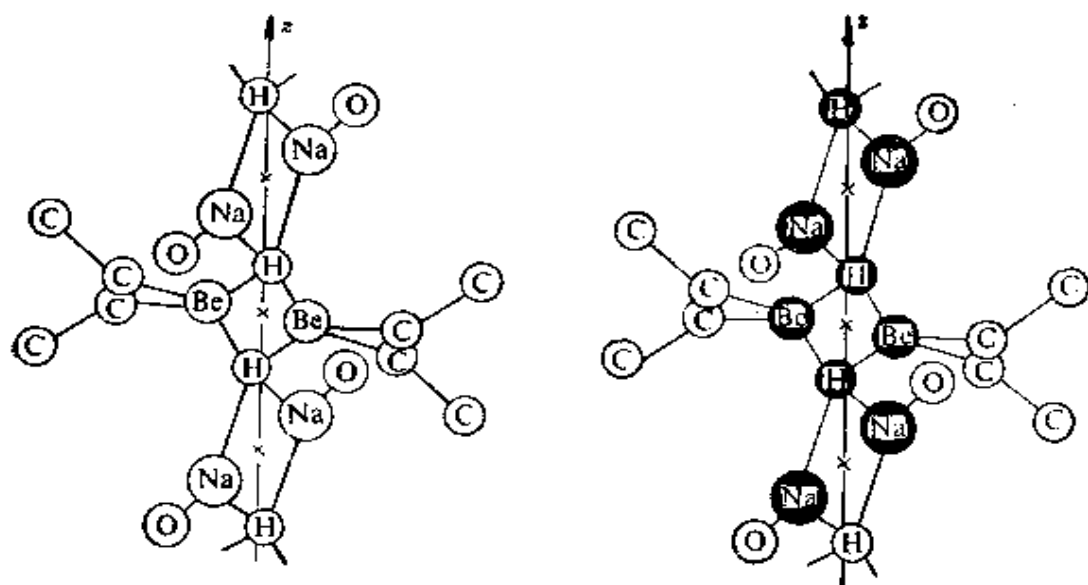
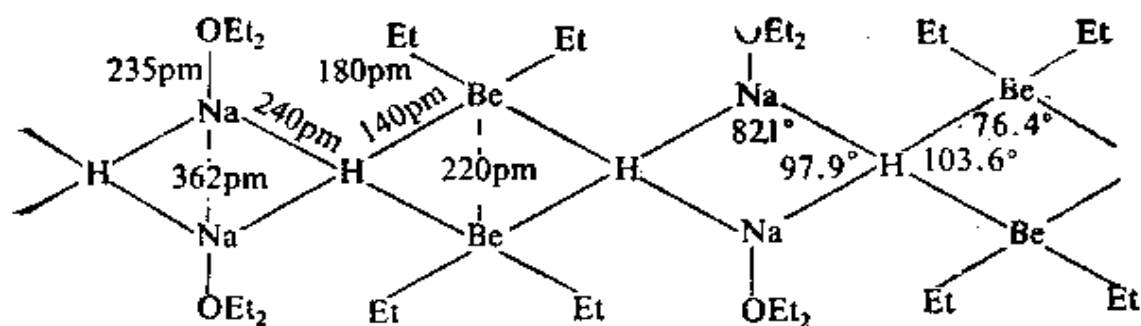
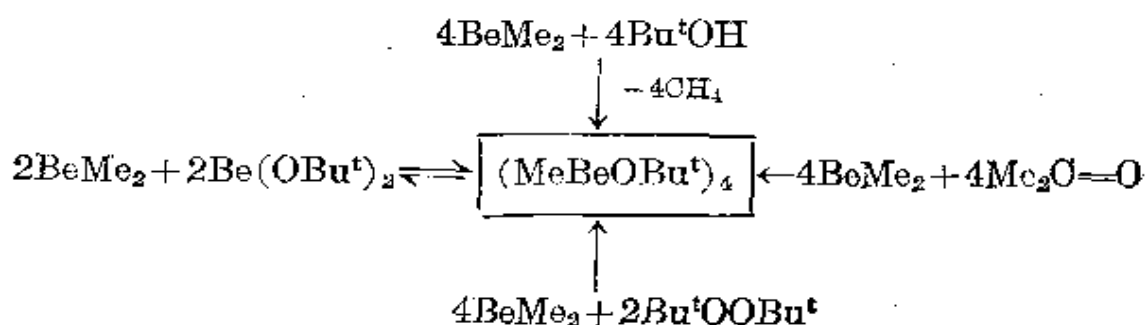


图 5.9 聚合氢化二乙基铍酸钠的乙醚合物 $(Et_2ONaHBeEt_2)_n$ 的晶体结构(强调了该结构的两种特点,见正文)

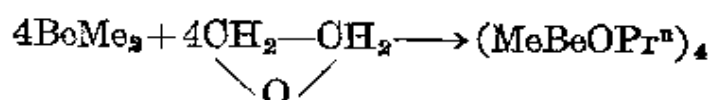
于 NaH 中的值。Na...Na 的距离为 362 pm, 它小于金属钠中的值 (372 pm), 但大于 NaH 中的值 (345 pm) (在 NaH 中每个 Na 被 6 个 H 包围)。Be...Be 的距离为 220 pm, 接近金属 Be 中的值。由此易使人错误地认为这种结构是由分离的离子 $[Na(OEt_2)]^+$ 和 $[Et_2BeH_2BeEt_2]^{2-}$ 组成的, 而如果将它看作是一种链式聚合物 $[Et_2ONaHBeEt_2]_n$ 更好些, 这种结构在平面上的投影可写作:



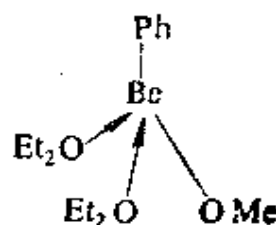
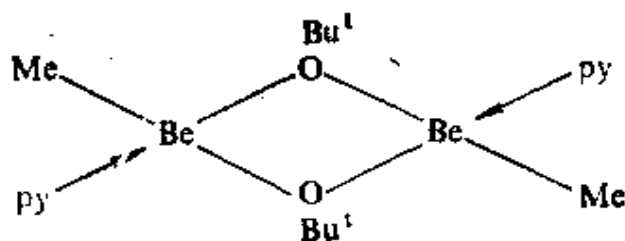
烷基铍的醇盐 (RBeOR') 可用 BeR_2 通过各种途径制得, 如用 $\text{R}'\text{OH}$ 醇解、碳酸化、用过氧化物 $\text{R}'\text{OOR}'$ 分解或用恰当的铍的二烷氧化物 $\text{Be}(\text{OR}')_2$ 重排, 例如,



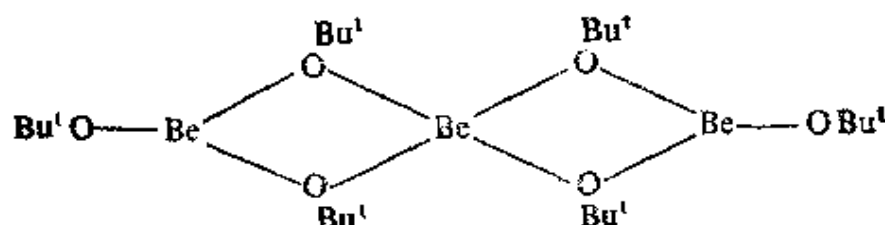
也可以由环氧乙烷的开环来制备:



这些化合物常常是四聚体, 可能具有由锌的类似物 $(\text{MeZnOMe})_4$ 所确立的“类立方体形”结构。甲基铍的醇盐 $(\text{MeBeOR}')_4$ 是活泼的、低熔点固体 ($\text{R}' = \text{Me}$ 时为 25°C , $\text{R}' = \text{Et}$ 时为 30°C , $\text{R}' = \text{Pr}^n$ 时为 40°C , $\text{R}' = \text{Pr}^i$ 时为 136°C , $\text{R}' = \text{Bu}^t$ 时为 93°C)。松散的取代基可能降低齐聚的程度。例如三聚物 $(\text{EtBeOCEt}_3)_3$, 与配位溶剂或与强配体反应还可能导致解聚, 如二聚物 $(\text{MeBeOBu}^t\text{Py})_2$ 和单体 $\text{PhBeOMe} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$.



铍的二烷基化物与过量的醇反应产生醇盐 $\text{Be}(\text{OR})_2$ 。铍的甲氧基化物和乙氧基化物是难溶物且可能是聚合体。铍的特丁基氧化物(熔点为 112°C)能迅速地以三聚物溶于苯或己烷中,其可能的结构为:



其中包括两个 3-配位的 Be 和一个 4-配位的 Be, 这是与观测到的强度比为 2:1 的两种质子核磁共振信号 τ 为 8.60 和 8.75 一致的。(借助于 X-射线衍射分析,已经确立了与之类似的“等电子的”直线形三聚物 $[\text{Be}(\text{NMe}_2)_2]_3$ 的精确结构¹⁶)。

铍形成了一系列的环戊二烯配合物 $[\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Y}]$, 其中 $\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{—C}\equiv\text{CH}$ 和 BH_4 , 所有这些配合物都具有预期的 U_{5v} 对称性[图 5.10(a)]。如果五齿体环戊二烯基 (§ 8.9.5) 提供 5 个电子成键, 那么这些都是 8 电子的铍的配合物, 与第一短周期中元素 Be 的八隅律相符¹⁷。1959 年 E. O. Fischer 和 H. D. Hofmann 首次制得铍的双环戊二烯化合物(熔点 59°C), 但它不是二茂铁型结构 (§ 8.9.5), 据推测, 这是因为二茂铁结构要求铍的价层上能容纳 12 个电子。而实际上, 这种配合物具有 C_2 对称, 如图 5.10(b) 所示¹⁸, 是 $[\text{Be}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ 。以 σ 键

¹⁶ J. L. Atwood and G. D. Stucky, Dative metal-nitrogen σ -bonding in bis (dimethylamino) beryllium, *Chem. Comm.* 1967, 1169~70.

¹⁷ E. D. Jemmis, S. Alexandratos, P. v. R. Schleyer, A. Streltewieser, and H. F. Schaeffer, Ab initio SCF-MO study of cyclopentadienylberyllium hydride and of beryllocene, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5695~700(1978).

¹⁸ C.-H. Wong, T. -Y. Lee, K. -J. Chao, and S. Lee, Crystal structure of bis (cyclopentadienyl)beryllium at 120, *Acta Cryst.* **B28**, 1662~5(1972).

合的 Be—O 距离明显地比其它五个 Be—O 距离短些。在 σ 键合的环戊二烯基中 C—O 距离有点交错变动。除了与 Be—O_σ 键邻近的一个 H 以外, 全部氢原子与环是共面的。对于气相中的自由分子来说, 两个环戊二烯似乎不象是共面的。最近的计算表明¹⁹, 这两个环面之间的夹角为 117°, Be—O_σ 为 172 pm, Be—O_π 为 187 pm, Be—O_σ—H 的夹角为 108°。

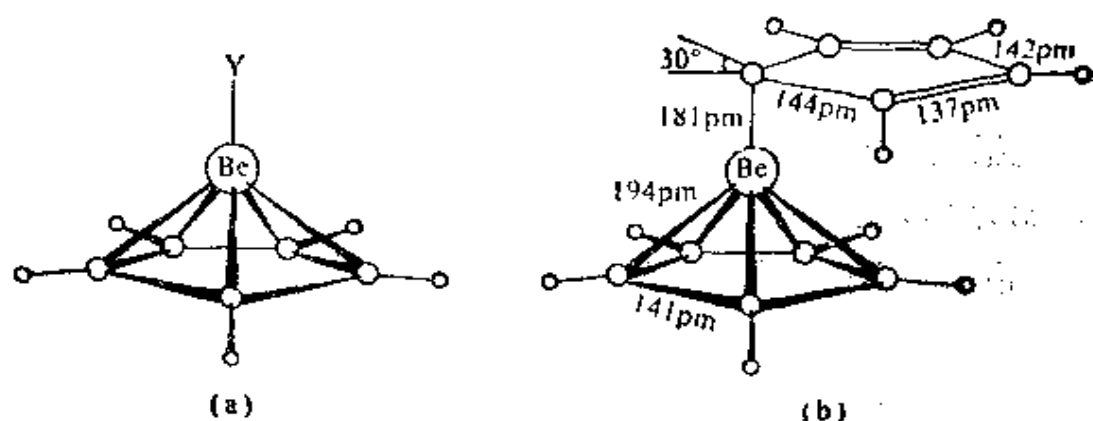


图 5.10 铍的环戊二烯的衍生物

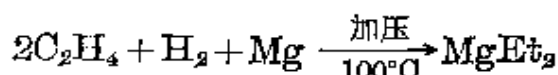
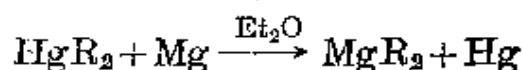
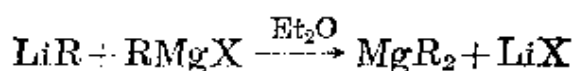
(a) $[\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Y}]$ 的 C_{5v} 结构

(b) -120°C 时晶态的 $[\text{Be}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ 的结构(见正文)

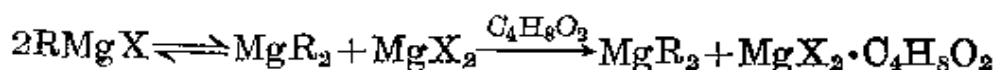
镁

虽然已经制得镁的二烷基和二芳基化合物, 但是与已经发表的有关 Grignard 试剂 RMgX 的大量文献相比, 其研究工作相对要少些。这些化合物可以通过 LiR (或 LiAr) 与 Grignard 试剂反应, 或者用 HgR_2 (或 HgAr_2) 与金属镁反应 (有时要有醚存在) 很方便地得到。而工业上则利用烯烃在温度 100°C 及加压条件下与 MgH_2 或有 H_2 存在时与 Mg 发生反应来制备;

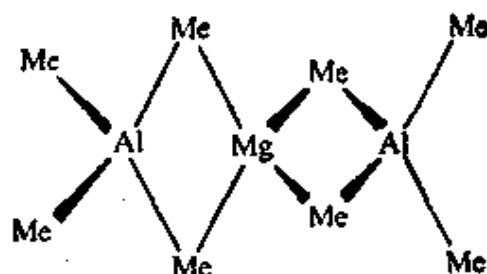
¹⁹ D. S. Marynick, Studies of the molecular and electronic structure of dicyclopentadienyl beryllium, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1436~41 (1977). See also J. B. Collins and P. v. R. Schleyer, Sandwich-type molecules of first-row atoms. Instability of bis (η^3 -cyclopropenyl) beryllium, *Inorg. Chem.* **16**, 152~5 (1977)



相应的实验方法是在 Grignard 溶液中移动 Sohlenk 平衡来制备的,即加入二氧杂环己烷(二噁烷)沉淀出配合物 $\text{MgX}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$,再通过减压仔细地除去溶剂而使 MgR_2 分离出来:



MgMe_2 是一种难挥发的聚合物固体。不溶于碳氢化物,仅微溶于醚中。其结构与 BeMe_2 很相似 (§ 5.3.5), MgMe_2 的相应数据为: $\text{Mg}-\text{C}$ 为 224 pm, $\text{Mg}-\text{C}-\text{Mg}$ 为 75° , $\text{C}-\text{Mg}-\text{C}$ 为 105° , $\text{Mg} \cdots \text{Mg}$ 为 272 pm, $\text{C} \cdots \text{C}$ (跨桥距离) 为 357 pm。在二聚物 Al_2Me_6 和单体化合物 $\text{Mg}(\text{AlMe}_4)_2$ 中可以发现十分类似的成桥的甲基。 $\text{Mg}(\text{AlMe}_4)_2$ 可以通过 MgMe_2 与 Al_2Me_6 直接反应得到:

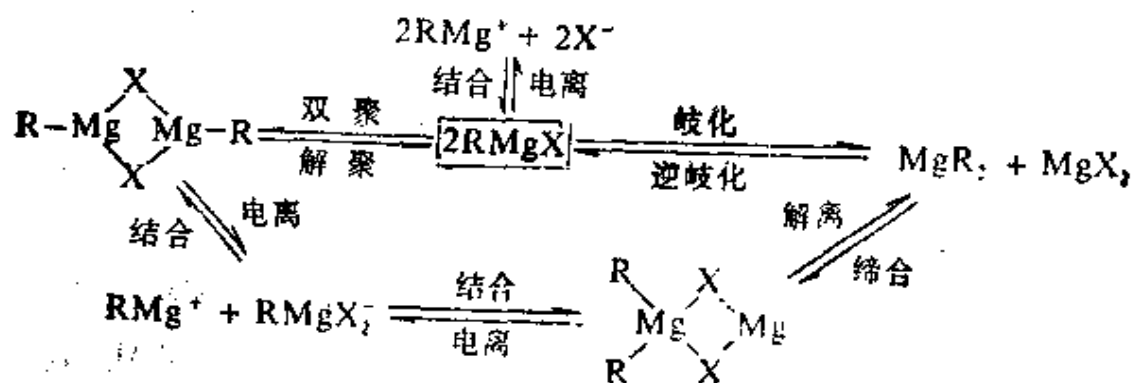


MgEt_2 及其较高级的同系物非常类似于 MgMe_2 , 但 MgEt_2 在较低温度下 ($175 \sim 200^\circ\text{C}$ 而不是 250°C) 分解出相应的烯烃和 MgH_2 , MgH_2 在反应中又回复成其反应物。 MgPh_2 也类似, 不溶于苯, 在乙醚中变成单体配合物 $\text{MgPh}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$, 在 280°C 时分解为 Ph_2 和金属 Mg 。类似于 BePh_2 , 它与过量的 LiPh 反应生成无色的配合物 $\text{Li}[\text{MgPh}_3]$ 。

第一个有机硅的镁化合物 $[\text{Mg}(\text{SiMe}_3)_2] \cdot (-\text{CH}_2\text{OMe})_2$ 是

1977年分离出来的²⁰，它是在1, 2-二甲酰基乙烷中用二(三甲基硅)汞与镁粉反应得到的，是一种可以自燃的无色晶体。

Grignard试剂是镁的最重要的金属有机化合物，由于其制备容易以及在合成上的通用性，使得它们可能是金属有机试剂中应用最广泛的试剂。除此之外，近来人们发现它们在溶液中的结构极不确定²¹。现在似乎可以完全肯定，在Grignard试剂的溶液中能够通过平衡移动而结合成一系列化合物，平衡的位置至少取决于五个因素：(i)烷基(或芳基)R的空间性质和电学性质；(ii)卤素X的性质(大小及其给电子能力等)；(iii)溶剂(Et₂O, 四氢呋喃和苯等)的性质；(iv)浓度；(v)温度。此外，还可能依赖于痕量杂质如水或氧气等。首先忽略溶剂化作用，则一般的平衡图如下所示。因此，溶剂化的“单体”RMgX可由于Sohlenk平衡而歧化成MgR₂和MgX₂或者双聚成RMgX₂MgR。单体和二聚体均可电离，而且可重新结合形成交替的二聚体R₂MgX₂Mg。请注意在这些物质的桥键中只含有卤素原子X。



在Grignard溶液中主要平衡态的示意图；为简明起见忽略了各种物质的溶剂化作用。

²⁰ L. Rösch, Bis(trimethylsilyl)magnesium—the first organosilylmagnesium compound isolated, *Angew. Chem., Int. Ed. (Engl.)* **16**, 247~8 (1977).

²¹ E. C. Ashby, Grignard reagents: compositions and mechanisms of reactions, *Org. Rev.* **21**, 259~85 (1967).

由多种方法可以证明这些物质及其有关平衡的存在,如振动光谱、核磁共振光谱、分子量的测定、用 ^{25}Mg 进行放射性同位素交换及电导率的测定等。在某些情况下,平衡可能因结晶或配位剂如二噁烷 (§ 5.3.5) 或 NEt_3 的加入而移动。现已确定了几种有关的加合物的晶体结构(图 5.11)。在此无须逐个地说明,只介绍一下较难理解的溶剂化二聚物 $[\text{EtMg}_2\text{Cl}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_2$, 其结构特征是 5-配位的三角双锥形的镁原子团及 6-配位的八面体形的镁原子团。此外还要注意,其中 4 个 Cl 原子分别桥连 2 个 Mg 原子,余下的 2 个 Cl 原子与 Mg 原子形成三重桥键。

Grignard 试剂通常是在严格隔绝空气与潮气的情况下,于适当溶剂中将有机卤化物缓慢地加到搅拌着的镁屑悬浮液里制备的。通常,开始时有一个诱导期,反应较慢,加入一小块碘晶体可以诱发该反应,其作用是穿透金属表面的氧化物(或氢氧化物)保护层。RX 的反应活泼次序为 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ 及烷基 $>$ 芳基。其反应机理虽已研究过很多,但并没有完全搞清²²。氟化物 RMgF ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}, \text{Ph}$) 可以通过 MgR_2 与温和的氟化试剂如 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, Bu_3SnF 或 SiF_4 反应而制备²³。由于近来发展起制备很活泼的 Mg 的方法(在 KI 存在时用 K 还原 MgX_2)²⁴, Grignard 试剂在合成中的应用范围得到极大扩展。Grignard 试剂广泛地用于合成醇、醛、酮、羧酸、酯及酰胺,同时也可能是以碳阴离子(偶而以自由

²² H. R. Rogers, C. L. Hill, Y. Fujiwara, R. J. Roders, H. L. Mitchell, and G. M. Whitesides, Mechanism of formation of Grignard reagents. Kinetics of reaction of alkyl halides in diethyl ether with magnesium, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 217~26 (1980), and the three following papers, pp. 226~43.

²³ E. C. Ashby and J. Nacskashi, The preparation of organomagnesium fluorides by organometallic exchange reactions. *J. Organometall. Chem.* **72**, 203~11 (1974).

²⁴ R. D. Rieke and S. E. Bales, Preparation and reactions of highly reactive magnesium metal *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1775~81 (1974).

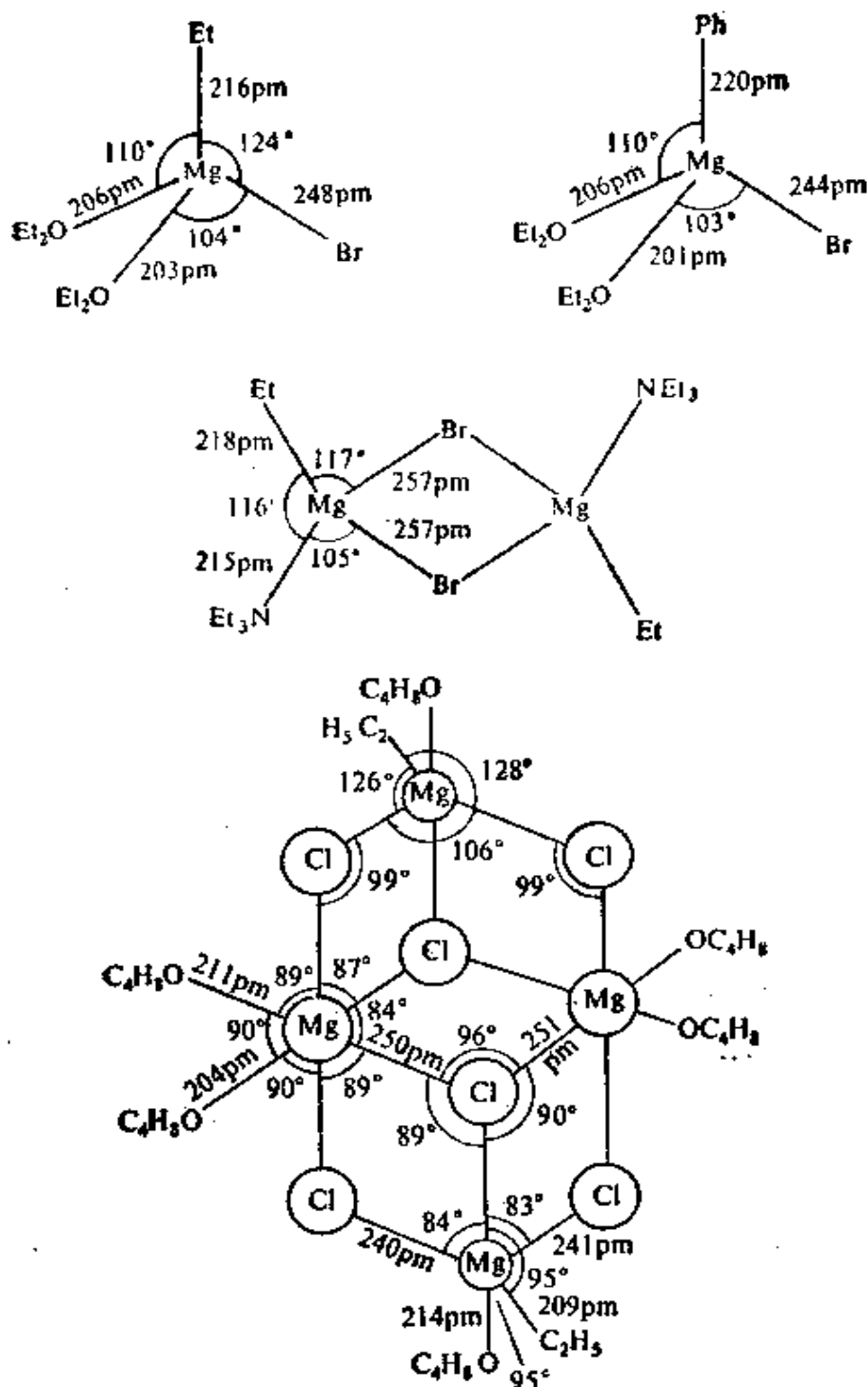


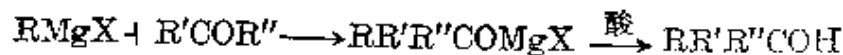
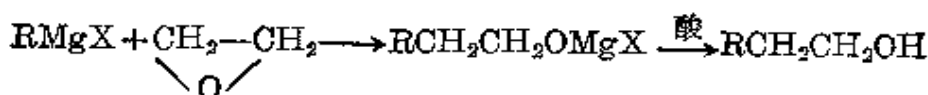
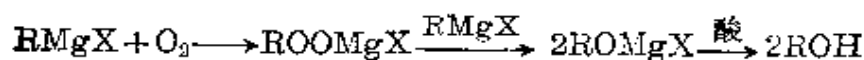
图 5.11 Grignard 试剂的加合物的晶体结构

基)机理构成 C—O 键的最通用的试剂。标准的 Grignard 方法还可用于构成 C—N, C—O, C—S(C—Se, C—Te)和 C—X 键(见下页的专题资料)。

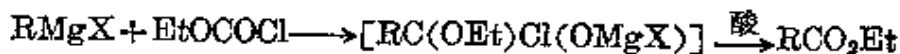
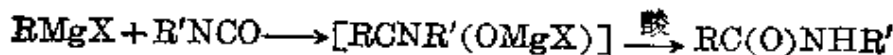
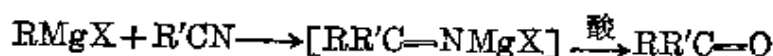
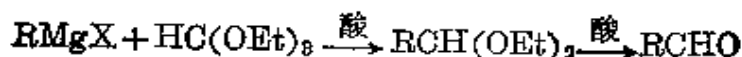
Grignard 试剂的综合利用

1900 年 Victor Grignard (1871~1935 年) 指出在室温下的干燥乙醚中, Mg 与烷基卤化物反应得到可溶于乙醚的有机镁化合物; 这些试剂可用于合成酸、醇和烃。这就是他 1901 年在里昂大学的博士论文中的要点。进一步的 Grignard 试剂的实用研究使他获得了 1912 年的诺贝尔化学奖。现在 Grignard 试剂的应用范围非常广泛, 其通用性的一些例证可见于下列简要的概述中。

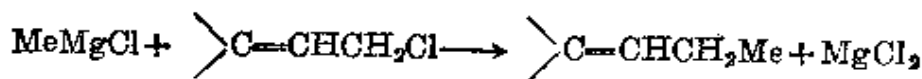
将 RMgX 转化成 ROH , RCH_2OH , $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和几乎无限量的二级、三级醇的常用方法是



比 R 多一个 C 原子的醛和羧酸以及酮、酰胺和酯, 可由类似方法制取, 反应的方向总是按照潜在碳阴离子攻击不饱和的碳原子进行的:

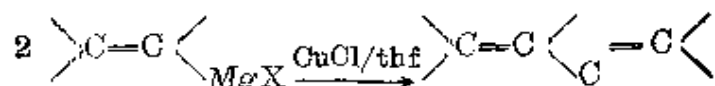
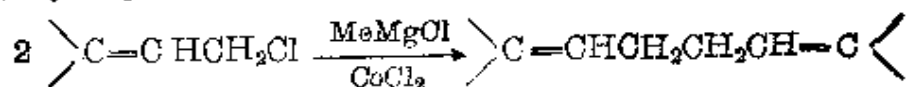


Grignard 试剂可迅速水解或酸解, 形成原来的母体烃、 RH , 但这个反应对于合成来说并不重要。烃也可以由活泼卤代烃亲核取代出卤素离子而得到:

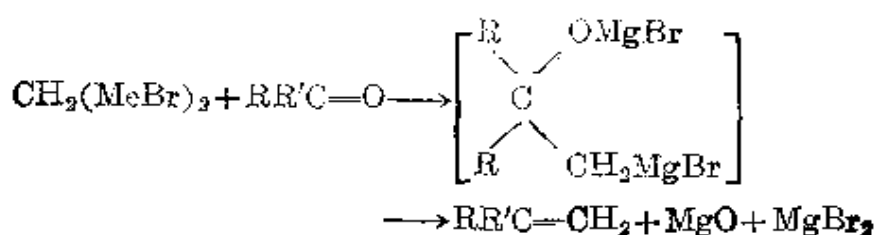
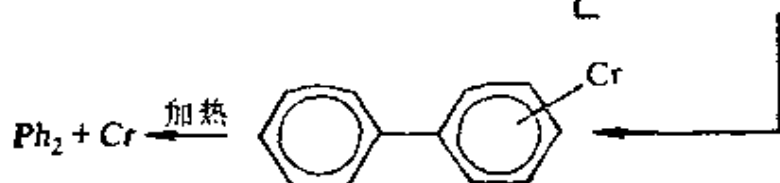
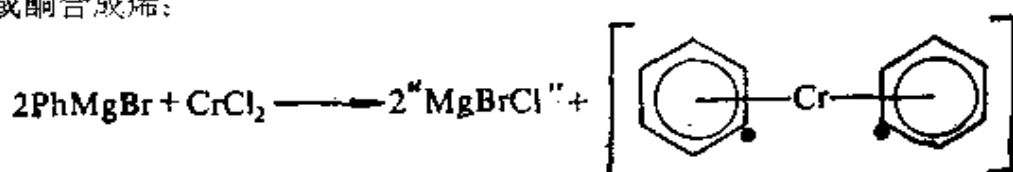


然而, 其它产物可通过自由基过程同时形成, 特别是当有 CoCl_2 或 CuCl 为催

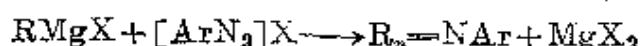
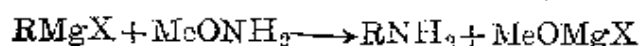
化剂存在时更是如此:



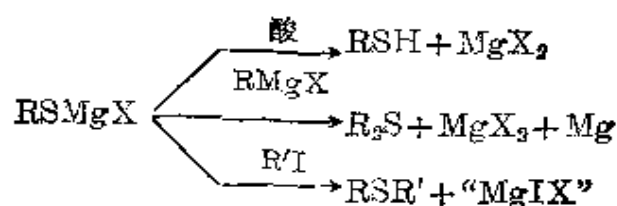
同样地, 当用 MCl_3 ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 处理时, 芳香基 Grignard 试剂发生自由基自耦合反应, 例如, 利用从 CH_3Br_2 衍生的 Grignard 试剂能从醛或酮合成烯:



利用氯胺或 O-甲基羟胺产生原来的母体胺时, 可形成 C—N 键, 而芳基重氮盐则产生偶氮化合物:



由合成上并不希望的 RMgX 变成 ROH , 可形成碳氧键(如上列第一个反应所示); 过氧化物 ROOMgX 可直接酸解产生过氧化氢物 ROOH 。利用 S_8 制造硫醇或硫醚可形成碳-硫键, 已知 Se 和 Te 的类似反应为:

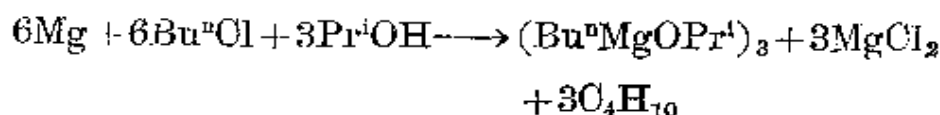
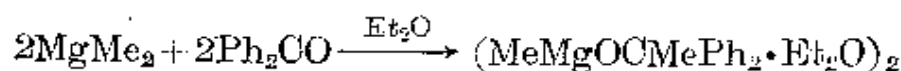
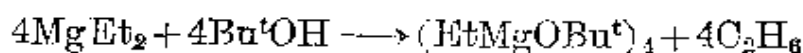


C—X 键的形成通常不成问题，但当正常的卤素置换失败时，可以用 Grignard 方法。例如， $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Cl}$ 的碘化作用不能通过其与 NaI (或类似试剂) 反应来完成，但是相应的 Grignard 试剂可顺利地直接碘化：

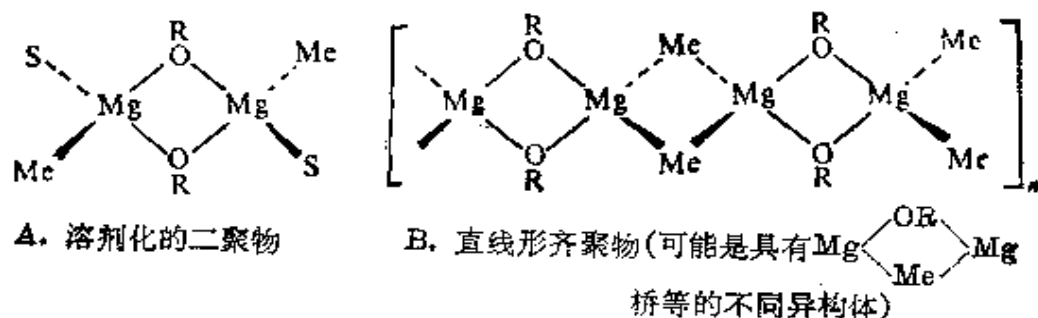


巧妙地应用 Grignard 试剂的其它实例可以在许多合成有机化学书中看到。这一领域中的近期工作综述刊登于专刊 *Bull. Soc. Chim. France*, 1972, 2127~86。它是为纪念 Victor Grignard 的诞生 100 周年而出版的。

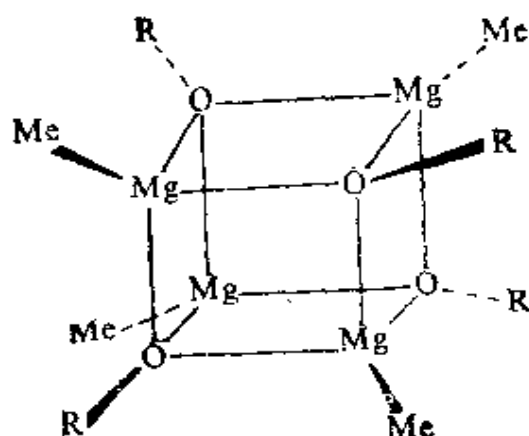
Grignard 试剂的同类化合物是烷基镁的烃氧化物。它们可以通过 MgR_2 与醇或酮反应，或者用金属镁与相应的醇及烷基氯化物在甲基环己烷溶液中反应而制备，即：



正如 Grignard 试剂一样，该产物的结构及缔合程度取决于有机基团的体积大小及溶剂的配位能力等。这可以由四氢呋喃、二乙醚和苯中的 MeMgOR ($\text{R} = \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t, \text{OMePh}_2$) 很好地说明²⁵：强配位溶剂四氢呋喃有利于形成溶剂化的二聚物(A)，但是阻止齐聚物(B)和“立方”结构(C)两者的形成，因为其中齐聚物(B)含有较弱的 $\text{M}\cdots\text{O}$ 桥键，结构(C)含有较弱的三重氧桥键。



²⁵ E. O. Ashby, J. Nacskashi, and G. E. Parris, NMR, infrared, and molecular association studies of some methylmagnesium alkoxides in diethyl ether, tetrahydrofuran, and benzene, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3162~71 (1975).



C. 立方形四聚物(未溶剂化的)

相反,在较弱的配位溶剂 Et_2O 中,如果 OR 的体积不太大,就可以形成 Me 桥键和 $\mu_3\text{-OR}$ 桥键,得到直线形的齐聚物和立方形四聚物。因此,当 $\text{R}=\text{OMePh}_2$ 时,齐聚物和立方形四聚物呈块状,即使在 Et_2O 中 MeMgOOMePh_2 也只是以溶剂化的二聚物存在。在苯中, $\text{R}=\text{Bu}^t$ 和 $\text{R}=\text{Pr}^i$ 时可形成立方形四聚物,但 $\text{R}=\text{Pr}^n$ 时可形成具有 7~9 个单体单元的齐聚物。化合物的结构敏感地取决于其组成原子和基团的溶解能、晶格能及相对配位能力,这将在后面章节中再讨论。

双环戊二烯镁 $[\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ 的熔点为 176°C , 它很容易由镁和环戊二烯在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 下直接反应生成; 它在空气、湿气、 CO_2 和 OS_2 中非常活泼, 同时与过渡金属卤化物反应生成过渡元素的环戊二烯化合物。它具有交错的 (D_{5d})“夹心”结构(参看二茂铁, § 8.9.5), 其中 $\text{Mg}-\text{C}$ 为 230 pm , $\text{C}-\text{C}$ 为 139 pm ²⁶; 其化学键似乎居于离子键与共价键之过渡, 但是在中心原子与环之间电荷的分布尚在讨论之中。

钙、锶及钡

²⁶ W. Bänder and E. Weiss, Refinement of the crystal structure of dicyclopentadienylmagnesium, $[\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, *J. Organometall. Chem.* **92**, 1~6 (1975).

钙、锶和钡的金属有机化合物比 Mg 的更活泼。对它们的研究直到最近才逐渐多起来²⁷。化合物 MR_2 ($M = Ca, Sr, Ba$; $R = Me, Et$, 丙基, $Ph, PhCH_2$ 等), 可由 HgR_2 在一定条件下制得, 且常常是在低温下进行。人们知道 $RCaI$ ($R = Bu, Ph$, 甲苯基) 类型的化合物已有一段时期, 近来还分离出了晶体。钙(和锶)的双环戊二烯化合物可以直接由金属与 $[Hg(C_5H_5)_2]$ 或与环 $-C_5H_6$ 本身反应得到; 环戊二烯也能与 CaO_2 在液体 NH_3 中反应形成 $[Ca(C_5H_5)_2]$ 和 $HC \equiv CH$ 。钡的类似化合物 $[Ba(C_5H_5)_2]$ 则最好用 BaH_2 处理环 $-C_5H_6$ 来制备(不过还只能是小规模的生产)。

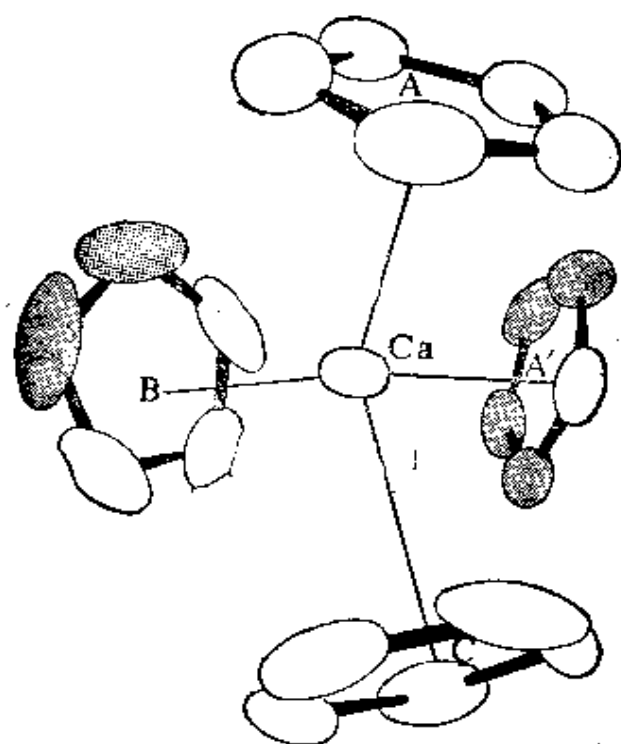


图 5.12 在多聚体 $[Ca(C_5H_5)_2]$ 中 Ca 周围配位的几何图形
(图中表示出 η^5 -键, η^3 -键和 η^1 -键, § 5.3.5)

²⁷ B. G. Gowenlock and W. E. Lindsay. The organometallic chemistry of the alkaline earth metals, *Organometallic Chemistry Reviews (J. Organometall. Chem., Library No. 3)*, 1~73 (1977).

$[\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 的结构是独一无二的²⁸。每一个钙被4个平面的形环戊二烯环包围,整个结构是一个复杂的共用环,此共用环桥连许多钙原子。一个指定钙原子的配位几何图形示意于图5.12中:其中两个环(A, C)是 η^5 -键合,其中所有的Ca—C间距为275 pm;第三个环(B)是 η^3 -键合,其中一个Ca—C的间距为270 pm,两个Ca—C的间距为279 pm,而两个较长的Ca—C间距为295 pm。这三个多齿配体环(A, B, C)如此排列,使其质心近似地呈三角形而配置于钙原子的周围。第四环(A')是 η^1 -键合,仅有一个成键的Ca—C,其间距为310 pm,且这个键与其余三个环的质心所形成的平面近似地垂直。这种结构是第一个同时具有 η^5 - C_5H_5 , η^3 - C_5H_5 和 η^1 - C_5H_5 基团的例子。实际上由于毗邻的钙原子之间存在着环桥键,该结构要比图中画的还复杂。例如,环A以 η^5 -键合到一个Ca(距离环中心248 pm)上,同时在该环的另一面又以 η^1 -键合到另一个钙原子,而环C则以五齿配体的方式均等地与两个Ca原子结合,每个Ca原子距离环平面都为260 pm。

²⁸ R. Zerger and G. Stucky, Unsaturated organometallic compounds of the main group elements, Dicyclopentadienylcalcium, *J. Organometall. Chem* **80**, 7~17 (1974).

第 6 章

硼

6.1 导 论

硼是一种特殊而又令人感兴趣的元素。多年来,不仅对于制剂化学家和理论家,而且对于工业化学家和工艺学家来说,硼一直使人捉摸不透并激励着人们对它研究。硼是周期表第 III 族中唯一的非金属元素,它表现出与其邻近元素碳及与其对角线关系的元素硅有许多相似之处。因此象碳和硅一样,硼表现出形成共价分子化合物的明显倾向。但是它与碳和硅又有显著的差别,它的价电子数比价层轨道数少一,这种情况有时称之为“缺电子”。这对于硼的化学性质有明显的影响。

在古代,人们就已经知道硼砂(borax),它用于制备釉和硬质玻璃(硼硅酸盐)。18 世纪期间分散的研究最终导至 H. Davy, 以及 J. L. Gay Lussac 和 L. J. Thénard 于 1808 年分离出很不纯的硼,直到 1892 年 H. Moissan 用 Mg 还原 B_2O_3 也只得到纯度为 95~98% 的硼样品。高纯度的硼(>99%)是在本世纪生产出来的,而且各种晶形的硼也只是在近几十年里才得到,其主要原因在于硼单质的熔点很高,并且在高温时迅速地与氮、氧及大多数的金属反应。硼的英文名字 boron 是由 Davy 提出来的,以表明硼的来源(borax)及其类似于碳(carbon),即 bor(ax+carb)on。

硼在宇宙中不太丰富(§ 1.4.7),它在地壳岩石中的含量约为 9 ppm,因而不如锂(18 ppm)或铅(13 ppm)丰富,但与镓(9.1

ppm)和钽(8.1 ppm)的含量相近。硼几乎总是以硼酸盐矿或硼硅酸盐矿存在,具有商业价值的矿床很少。但是,一旦存在则可能是个大矿(参见下面的专题资料),如在美国加利福尼亚州或土耳其就有这样的大硼矿。在苏联、中国的西藏和阿根廷也有硼矿存在并在进行开采。

硼酸盐矿物结构的复杂性 (§ 6.8.2) 仅次于硅酸盐矿物 (§ 9.3.5)。金属硼化物及硼本身的各种同素异形体的结构甚至更加复杂。基于这些因素,以及硼氢化物的独特结构和成键问题,决定单立这一章来讨论硼。至于 III 族元素的性质总变化趋势,以及硼与该族金属元素(Al, Ga, In 和 Tl)化学性质的比较将到下一章再讨论。

硼酸盐矿物

世界上主要硼酸盐矿的矿藏存在于早期的火山活动地区,而且似乎与以前的温泉水有关系。首先结晶的原始矿物通常为钠硼解石 $\text{NaCa}[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 但它经常混有少量的硼砂 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (§ 6.8.2)。由于暴露和连续的风化作用(如在美国加利福尼亚州 Mojave 沙漠),使其被地表水浸溶,结果留下难溶的矿物硬硼酸钙石 $\text{Ca}_2[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (§ 6.8.2) 残余物。被浸溶出的(次生)硼砂有时重新聚集,有时发生其它变化形成别的次生矿物,如在美国加利福尼亚州 Boron 地区形成的具有商业价值的斜方硼砂 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (照片 6.1), 它是世界上最大的单一硼酸盐资源,构成一个长 6.5 km、宽 1.5 km 和厚 25~50 m 的矿床,平均含 75% 的水合四硼酸钠(硼砂和斜方硼砂)。照片 6.1 是 1970 年中期拍摄的,当时测得矿坑深 150 m、长 1.1 km 和宽 0.76 km。在美国,硼砂矿的年总产量几年来相当稳定,接近于 200 万吨(相当于约 60 万吨的 B_2O_3)。在过去的 10 年里,土耳其的硼砂矿产量明显增长,现在约为美国产量的一半;苏联的硼矿产量可能约为美国的 1/4 但它的总储藏量与美国相近。据来自阿根廷的报导,那里也小规模地开采硼酸盐矿,年产量约 5 万吨。

由这些硼矿生产的主要产品有(a)氧化硼、硼酸及硼酸盐; (b)硼酸酯; (c)硼的难熔化合物(硼化物等); (d)卤化硼; (e)硼烷及碳硼烷; (f)有机硼烷。硼化合物的主要工业及民用用途有:

耐热玻璃(如 Pyrex 玻璃)、玻璃棉和纤维玻璃	30~35%
洗涤剂、肥皂、清洁剂及化妆品	15~20%
瓷釉	15%
合成除草剂及合成肥料	10%
其它(核屏蔽、冶金、腐蚀控制、皮革鞣制、防火剂及催化剂)	30%

硼化合物在玻璃及陶瓷工业中的应用反映了硼与硅之间的对角线关系, 同时表明玻璃态的硼酸盐与硅酸盐具有类似的网状结构 (§ 6.8.1, § 6.8.2 和 § 9.3.5)。在英国和欧洲大陆(而不是在美国), 过硼酸钠 (§ 6.8.2) 是洗涤剂的主要成分, 因为它水解成 H_2O_2 , 在热水中(约 $90^{\circ}C$) 起漂白剂的作用。在美国, 家用洗衣机很少在 $70^{\circ}C$ 以上使用, 在 $70^{\circ}C$ 以下的温度下, 用过硼酸盐作漂白剂是无效的。

硼化合物的其它用途将在本书的适当章节详细讨论。



照片 6.1 美国加利福尼亚州 Boron 地方的硼酸盐露天矿及其邻近的加工厂 [矿石由 400 m 的传送机皮带(见中心最明显的地方)运出矿井。(照片承蒙美国硼砂和化学制品公司赠送)]

6.2 硼 元 素¹

6.2.1 硼的分离及提纯

从硼的化合物制备单质硼的主要方法有四种:

(i) 高温下用金属还原。如利用下列强烈的放热反应:



由此制备的硼称为“Moissan 硼”, 纯度为 95~98%。也可用其它的电正性金属(如 Li, Na, K, Be, Ca, Al 和 Fe) 来还原, 但产品硼通常是无定形的, 而且混杂有难熔的杂质(如金属硼化物)。大量的晶形硼(96%)是由 BCl_3 与锌在一个 900°C 的流动系统中反应制得的。

(ii) 电解还原熔融的硼酸盐或四氟硼酸盐。如在 800°C 下于熔融的 KCl/KF 中电解还原 KBF_4 。这种方法相对地便宜些, 但只能得到纯度为 95% 的粉末状硼。

(iii) 用氢还原挥发性的硼化合物。如在热的钽金属细丝上 BBr_3 与 H_2 反应。这种方法是 1922 年开始采用的, 现在能以千克规模生产, 无疑这是制备高纯硼($>99.9\%$)最有效的通用方法。这时硼的结晶度随着温度升高而得到改善: 1000°C 以下得到的是无定形硼, 在 $1000\sim1200^\circ\text{C}$ 之间为硼的 α - 和 β - 斜方六面体形变体, 而在 1200°C 以上为四方晶体硼。 BBr_3 可用 BCl_3 代替, 但不宜用 BI_3 , 因为 BI_3 价格昂贵而且难以充分提纯。该制备反应的吉布斯自由能变计算表明, 若用 BF_3 , 则要求的温度很高($>2000^\circ\text{C}$), 这很难办到。

(iv) 热分解硼烷及卤化硼。在温度高达 900°C 时, 硼烷热分解成无定形硼, 而 BI_3 的热分解可得到晶形硼。实际上, 首次得到

¹ N. N. Greenwood, *Boron*, Pergamon Press, Oxford, 1975, 327 pp.; also as Chap. 11 in *CIC*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1973.

的 α -斜方六面体形硼就是1960年由 BI_3 在 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 的钼丝上热分解制成的,至今这仍然是获得该种同素异形体硼的一种绝无仅有的好方法。

6.2.2 晶体硼的结构^{1, 2, 2a}

各种元素中,硼在其同素异形体的结构复杂性上是独特的,这反映出硼力图以各种各样的方式解决其价电子比其能成键的原子轨道少的问题。通常,元素在这种情况下形成金属键,但由于硼的体积小及电离能很高(§ 6.2.3),故它形成共价键而不是金属键。决定硼的各种同素异形体的结构单元是 B_{12} 二十面体(图 6.1),而且这种结构单元也存在于几种金属硼化物的结构及某些硼氢化物的衍生物之中。由于这时每个硼原子具有五重轴对称, B_{12} 二十面体堆积得相当不紧密,从而存在一些规则排列的空穴,其大小足以容纳外加的硼或金属原子。即使在硼的最紧密堆积形式 α -斜方六面体形变体中,硼原子占据的空间也只为37%(与此相比,等径圆球密堆积时为74%)。

α -斜方六面体形硼是最简单的硼的同素异形体,它是由几乎规则的 B_{12} 二十面体构成的,形成稍微变形的立方密堆积。在斜方六面体的晶胞(图 6.2)中, a_0 为505.7 pm, α 为 58.06° (规则的立方密堆积为 60°),含有12个硼原子。重要的是要记住:象本章的大多数其它结构图一样,在图 6.2 里线条仅勾画出硼原子簇的几何形状,通常并不表示成对原子间的2-中心2-电子键。根据§ 6.4.2 要讨论的分子轨道理论(MO),每个 B_{12} 单元的36个价电子作如下分配:26个电子恰好填满二十面体中的13个成键分子

¹ V. I. Matkovich(ed.), *Boron and Refractory Borides*, Springer-Verlag, Berlin, 1977, 656 pp.

^{2a} Gmelin, *Handbook of Inorganic Chemistry, Boron, Supplement Vol. 2: Elemental Boron. Boron Carbides*, 1981, pp. 242.

轨道; 6个电子与来自相邻的 6 个二十面体的邻近平面上的另 6 个电子共用, 以形成 6 个连接斜方六面体的正常 2-中心 2-电子键; 这样, 剩下的 4 个电子正好满足形成 6 个赤道上的 3-中心 2-电子键的需要($6 \times \frac{2}{3} = 4$)。

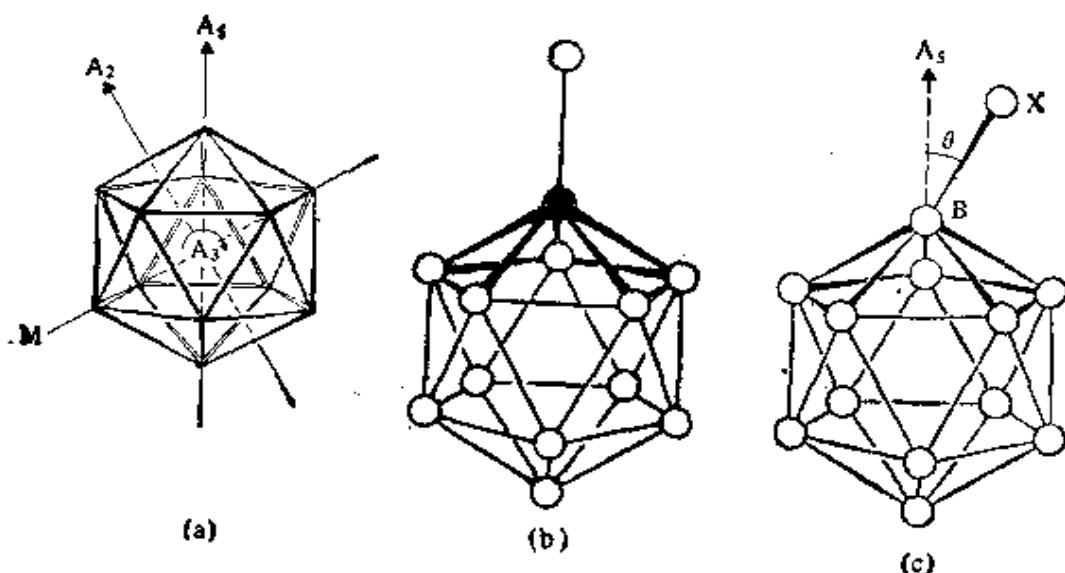


图 6.1 二十面体及其若干对称元素

(a) 每个二十面体有 12 个顶点, 和由 30 条边确定的 20 个三角形面。12 个顶点两两相对地连接便得到 6 根五重轴; 20 个三角形平面的中心两两相对连接得到 10 根三重轴; 通过对称中心, 30 条棱边的中点相对两两连接便得到 15 个二重轴。此外还有 15 个镜象平面, 每个镜象平面都通过成对的相对棱边 (b) 二十面体结构中的 6-配位硼多采用的五角锥形配位多面体; 由于不可能形成一个以五重对称轴为基础的三维无限晶格, 所以在实际的晶体结构中存在着各种变形、过渡和空穴 (c) 晶形硼及金属硼化物中的各种硼原子的变形角 θ 由 0° 至 25° 变化

热力学上最稳定的多晶硼是 β -斜方六面体硼, 它具有复杂得多的结构, 其晶胞中有 105 个硼原子 (a_0 为 1014.5pm, α 为 65.28°)。该基本单元可以看成是由一个 B_{12} 二十面体作为中心, 再被若干个二十面体构成的大二十面体所包围形成的。这可以形象化为: 12 个图 6.1(b) 中的 B_7 单元一个个排列起来, 使顶点原子形成中心 B_{12} 二十面体, 然后被 12 个径向排列的五角形碟状物包围, 从而得到图 6.3(a) 所示的 B_{84} 单元。然后, 通过每个晶胞的

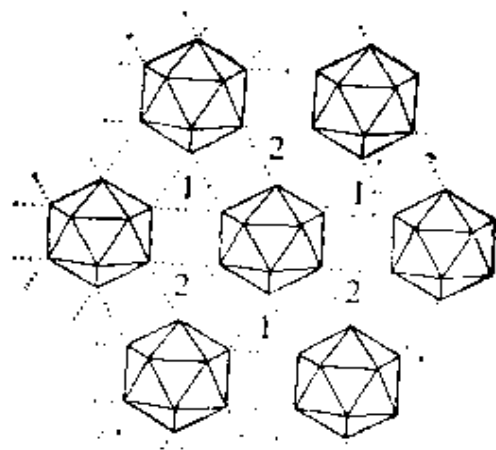


图 6.2 表示 B_{12} 二十面体密堆积排列的 α -斜方六面体形硼的底平面
 [每个二十面体中的 B—B 距离在 173~179 pm 内很规则地变化。虚线表示 β -中心键, 它们是由每个硼二十面体赤道平面上排列的 6 个硼原子与在同一平面上六个相邻的硼二十面体在相距 202.5 pm 处形成的。这样的面一层层地重叠排列, 使每个硼二十面体被 6 根长为 171 pm 的 β -中心 B—B 键连接 (斜方六面体形指向, 3 根在二十面体的上方, 3 根在下面)。上一层的 B_{12} 单元对准 1 的上面, 下一层的 B_{12} 单元则对准 2 的下面。]

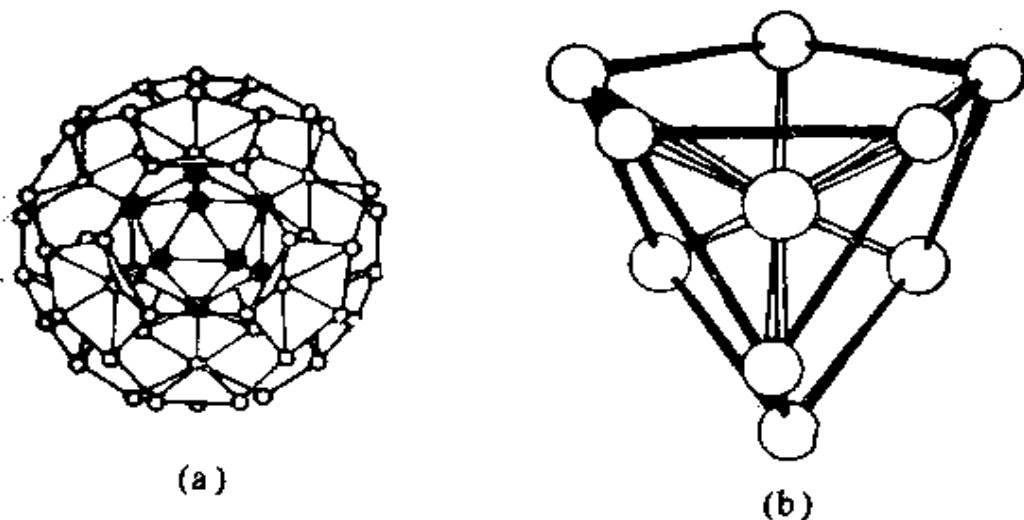


图 6.3

(a) β -斜方六面体硼的 B_{84} 单元中有一个中心的 B_{12} 二十面体和 12 个由硼原子构成的向外的正五角锥。如正文所述, 这 12 个外围的二十面体是通过图 (b) 所示的 B_{10} 子单元连成的。中心的二十面体几乎是严格有规则的, B—B 为 176.7 pm。最短的 B—B (162~172 pm) 在中心二十面体与 12 个环绕的五角锥之间。12 个 B_6 五角锥 (即“半-二十面体”) 里的 B—B 稍长 (185 pm), 而最长的 B—B (188~192 pm) 在环绕 B_{84} 多面体的三重对称轴的六角形环里。这种变异可以认为是电子成键因素及精细的空间排列造成的, 后者导致组成晶胞的子单元扭曲

两个复杂的 B_{10} 子单元构成 12 个“半-二十面体”，它们各含有一个 9-配位的中心硼原子，这个中心硼原子被 9 个硼原子包围以形成 4 个稠合的五角形环 [图 6.3(b)]。9 个硼原子都是 8-配位的 (其中 6 个为二十面体之间所共用，3 个则不共用)。这种排列相当于 104 个硼 ($84+10+10$)，最后还有 1 个 6-配位的硼原子，它在缩合的两个邻近 B_{10} 单元之间的对称中心上，从而使晶胞中总

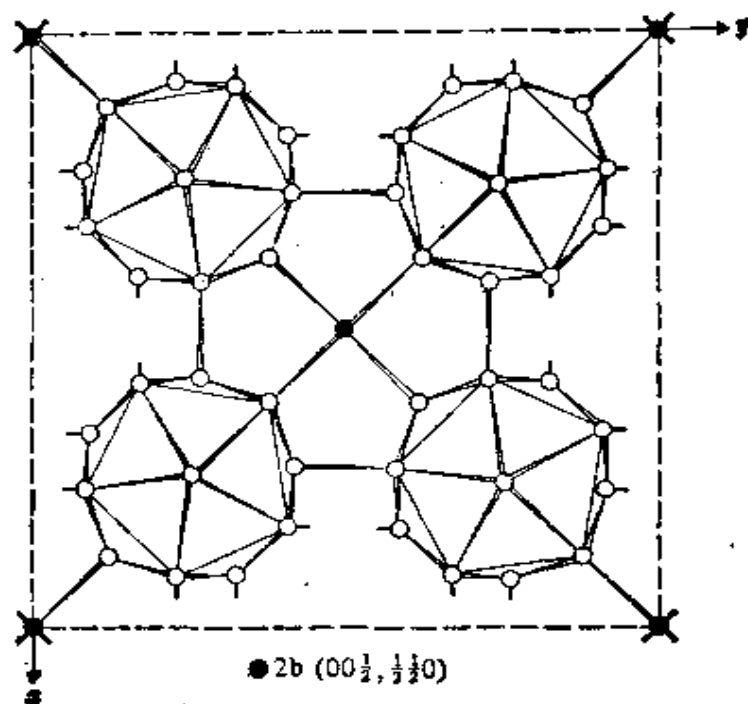


图 6.4 α -四面体硼的晶体结构

[起初认为它是 B_{50} (即 $4B_{10}+2B$)，但现在知道它是 $B_{50}O_2$ 或 $B_{50}N_2$ ，其中 2O (或 2N) 占据了 2(b) 的位置，剩下的 2B 则统计地分配在晶格的其它“空”位上。请注意，这种修正解决了将 α -四面体硼看成是纯硼的晶形变体的下列三个问题：

1. 晶格参数表明从一种晶体向另一种平均值 a 为 875 pm， c 为 506 pm 的晶体的明显变化。现在认为这种变化是由其可变的组分造成的，后者取决于所使用的严格制备条件。

2. 2(b) 处 4-配位的单个原子与邻近 B 原子间距离仅为 160 pm，这对于 B—B 来说是异乎寻常地短，但对 B—O 或 B—N 的距离来说却是合理的。

3. 根据如下的计算，每个晶胞需要 160 个价电子：4 个二十面体的内部成键需要 104 个 (4×26)，4 个二十面体的外部成键需要 48 个 (4×12)，2(b) 位置原子共价键需要 8 个 (2×4)。但是，50 个硼原子却只有 150 个价电子，而且即使在晶胞中硼原子取最大可能的极限数 (0.75B) 时也只增大到 152 个电子。所需的另外 8 个或 10 个电子现在就由 2O 或 2N 提供。当然，详细地描述其中的成键要比这种简单的数字说明复杂得多。]

共有 105 个硼原子。

1943 年制成的第一种硼的多晶形晶体称为 α -四面体硼, 并发现其晶胞中有 50 个硼原子 ($4B_{12} + 2B$) (图 6.4)。然而自相矛盾的是, 近期(1974 年)的研究认为, 如果没有碳或氮作杂质决不会形成这种物质。实际上的产物是 $B_{50}O_2$ 或 $B_{50}N_2$ (这取决于制备的条件), 当 BBr_3/H_2 混合物特意地掺杂百分之几的 CH_4 , $CHBr_3$ 或 N_2 时, 产量会明显地增加。该研究成果说明, 在这一领域里制备与结构方面的研究面临着极大的困难。硼的其它多晶体的结构, 特别是晶胞中有 192 个硼原子的 β -四面体硼 (a 为 1012 pm, c 为 1414 pm) 更加复杂, 尽管许多研究者在做广泛的研究^{2a}, 但至今还难以说明它们。

6.2.3 硼的原子性质及物理性质

硼有两种稳定的天然同位素, 它们的丰度可变, 特别是加利福尼亚的硼酸盐 (^{10}B 较低) 和土耳其的硼酸盐 (^{10}B 较高) 中硼元素的丰度差别更大, 这使得所引用的硼原子量不可能比 10.81 (§ 1.5.1) 更准确。硼的每种同位素都有其核自旋值 (表 6.1), 这在核磁共振光谱学中特别有用, 对 ^{11}B 来说尤其如此。值得注意的是, 这两种同位素的中子吸收截面值存在巨大差别, 从而使它们的分离能够以工业规模得到发展。同位素分离的商业可行性极大地促进了硼化学上的结构问题及反应机理问题的解决。

硼是周期表中第五种元素, 其基态电子构型为 $[He]2s^22p^1$ 。硼的前三级电离能分别为 800.5, 2426.5 和 3658.7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 它们都明显地大于本族其它元素的电离能 (§ 7.2.3 比较了 B 与 Al, Ga, In 和 Tl 的这些数值及其它性质)。B 的电负性为 2.0 (图 2.4), 接近于 Si(1.8) 和 Ge(1.8), 但比 C(2.5) 和 H(2.1) 稍小。B—H 键与 O—H 键隐含的相反极性是讨论硼氢化作用 (§ 6.4.4)

表 6.1 硼同位素的核性质

性 质	^{10}B	^{11}B
相对质量($^{12}\text{C}=12$)	10.012930	11.009305
天然丰度/%	19.10~20.31	80.90~79.69
核自旋(宇称性)	3(+)	$\frac{3}{2}(-)$
磁矩/核磁子 ^(a)	+1.80063	+2.68857
四极矩/靶 ^(b)	+0.074	+0.036
(σ , α)的有效吸收截面/靶 ^(b)	3835(± 10)	0.005

(a) SI中, 1 核磁子 = $5.0505 \times 10^{-27} \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$;

(b) SI 中, 1 靶 = 10^{-28}m^2 , 天然硼(约 20% ^{10}B)的有效吸收截面约为 767 靶。

及其它反应的一个重要因素。

确定单质硼的准确物理性质有两个困难, 即硼的复杂多晶现象及其混杂有不能除去的杂质。硼是一种熔点高、密度低及电导率很低的极硬的难熔固体。晶体硼在透光时呈暗红色, 而粉状硼则为黑色。硼的最稳定变体(β -斜方六面体硼)的熔点为 2180°C (在非金属元素中仅低于碳), 沸点约为 3650°C , 密度为 $2.35 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (α -斜方六面体形硼为 $2.45 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。 $\Delta H_{\text{升华}}$ 为 $570 \text{kJ}(\text{molB})^{-1}$, 室温时电导率为 $1.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

6.2.4 硼的化学性质

已经证明¹, 硼的无机化学问题比周期表中任何一种元素都更复杂和变化多端。实际上, 只在最近 20 年里才开始解释其大量的结构类型, 才了解其成键的微妙型式。硼的化学性质主要受其原子体积小及电离能高的影响, 这些因素连同 B 与 C, H 的电负性相近, 导致了一个范围广泛、类型独特的共价(分子)化学的产生。硼的价电子构型为 $2s^2 2p^1$, 这表明它主要化合价为三价, 同时硼的键能表明它不倾向于形成单价化合物; 而对于 Al, Ga, In 和 Tl 的化学性质来说, 形成单价化合物的倾向依次在增加。但是, 硼的 4 个

轨道 s , p_x , p_y 和 p_z 上只分布有 3 个电子能形成共价键,这使得硼在很大程度上具有电子对受体的特征(Lewis 酸性)和形成多中心键的性质。硼的另一个主要特性是对氧有很高的亲合力,这构成了硼酸盐及相应氧合配合物很普遍的化学基础。最后,小体积的硼原子使许多间充式的合金型金属硼化物得以制成。硼原子能形成直链、支链或平面网络结构,还倾向于能形成具有巨大内在稳定性的三维排列结构,这种三维排列结构的框架可以按不同化学计量比间充金属原子。所有这些,使得合金型金属硼化物的范围得到明显的扩展。

因此,可以将硼的化合物分成五种类型,每一种都有自己的化学分类系统,都可以用所涉及到的键型予以解释,同时每一系统都有其很独特的结构及化学反应。

(i) 金属硼化物,范围从 M_5B 到 MB_{66} , 甚至到 $MB_{>100}$ (见下文);

(ii) 硼氢化物及其衍生物,包括碳硼烷及多面体形硼烷的金属配合物 (§ 6.4);

(iii) 硼的三卤化物及其加合物与衍生物 (§ 6.7);

(iv) 硼的含氧化合物,包括多硼酸盐、硼硅酸盐、过氧硼酸盐等 (§ 6.8);

(v) 有机硼化物及硼氮化合物 ($B-N$ 与 $C-C$ 是等电子的) (§ 6.9)。

硼本身的化学活性明显地取决于其纯度、结晶度、细分状态及温度。硼在室温下就与 F_2 反应,其表面能与 O_2 作用,但与其它物质无反应。在较高的温度下硼可与所有的非金属直接反应 (H , Ge , Te 及稀有气体除外)。在高温时硼几乎与所有的金属都容易直接作用,少数例外的是长周期后面分族中的几种较重元素 (Ag , Au , Cd , Hg , Ga , In , Tl , Sn , Pb , Sb , Bi)。

在较低温度下,硼一般是化学惰性的,可由这样一个事实来证明,即硼能抗御沸腾的 NaOH 浓溶液或温度高达 500°C 的熔融 NaOH 的作用。不过硼能被 900°C 熔融的 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaNO}_3$ 混合物溶解。分析单质硼时,用 2:1 热的浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 混合物溶解单质硼也很有效,然而非氧化性酸不与硼反应。

6.3 硼 化 物^{1, 2, 2a}

6.3.1 引言

硼化物是一组具有 200 种以上的二元化合物,这些化合物在化学计量比及结构类型上显示出惊人的多样性:如 M_5B , M_4B , M_3B , M_5B_2 , M_7B_3 , M_2B , M_5B_3 , M_8B_2 , M_{11}B_3 , MB , $\text{M}_{10}\text{B}_{11}$, M_3B_4 , M_2B_3 , M_3B_5 , MB_2 , M_2B_5 , MB_3 , MB_4 , MB_6 , M_2B_{13} , MB_{10} , MB_{12} , MB_{15} , MB_{18} 和 MB_{66} 。此外,还有大量的组成可变的非化学计量相,以及许多有一种以上金属与硼结合的三元的及更复杂的相。在过去的 20~30 年里,人们主要根据 X-射线衍射分析才对这些化合物的了解有了飞速的进展。这一工作受到两方面的促进:一方面这些不寻常化合物的存在蕴涵着内在的纯理论性研究课题,另一方面由于它们兼备有理想的物理性质和化学性质所产生的巨大工业价值(见专题资料)。

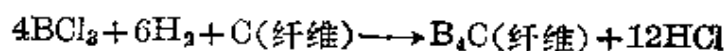
硼化物的性质及用途

富含金属的硼化物是极硬的、化学上惰性的、不挥发的、熔点及电导率常常超过原来金属的难熔物质。因此,高度导电的 Zr, Hf, Nb 和 Ta 的二硼化物的熔点都在 3000°C 以上,而 TiB_2 (熔点为 2980°C) 的电导率比金属钛大 5 倍。硼化物通常制成粉末,但是可以通过粉末冶金及陶瓷工艺通用技术将其制成所需的形状。 TiB_2 , ZrB_2 和 CrB_2 用于制作涡轮机叶片、燃烧室内衬、火箭喷嘴及烧蚀防护罩。硼化物或涂有硼化物的金属具有抵抗各种熔融金属、炉渣及盐的腐蚀能力,这使得它们可用于制作高温反应器、蒸发皿、坩埚、

水泵转子及热电偶外壳。高温下对化学腐蚀的惰性和极好的导电性预示着它们在工业生产中可用作电极。

硼化物的核应用在于 ^{10}B 对热中子具有很高的有效吸收截面(表 6.1), 即使对于高能中子($10^4 \sim 10^6 \text{eV}$), ^{10}B 也比其它任何核素具有更高的有效吸收截面。 ^{10}B 的另一个优点是其 (n, α) 反应的产物为稳定的非放射性元素 Li 和 He 。因此, 自核动力工业出现以来, 金属硼化物及硼碳化物一直广泛地用作中子屏蔽罩和控制棒。

硼碳化物在非核工业上的主要用途是作抛光或研磨用的磨料颗粒或磨料粉末; 还用在制动器及离合器的摩擦片衬上。此外, 在制作轻质防护器具方面也很有用。试验已经表明, 硼的碳化物及铍的硼化物最好用在防弹服及飞船防护板中。更妙的是, 现在能通过 BCl_3/H_2 与碳丝在 $1600 \sim 1900^\circ\text{C}$ 下反应制成纤维状的硼碳化物:



在接近熔点时, 通过拉伸热处理可以消除纤维的卷曲。最后得到的纤维在密度为 $2.35 \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时拉伸强度为 $3.5 \times 10^6 \text{psi}$ (psi 为磅·英寸 $^{-2}$, $1\text{psi} = 6895 \text{N}\cdot\text{m}^{-2}$), 弹性模量为 $50 \times 10^6 \text{psi}$ 。1 股这样的纤维有 720 根单丝, 每根单丝直径为 $11 \sim 12 \mu\text{m}$ 。³ 这种纤维可耐热酸和热碱, 且抗 Cl_2 的温度高达 700°C , 抗空气的温度高达 800°C 。

硼本身在各种各样复合材料中以纤维形式使用已有 10 余年的历史。其一般制法是通过 BCl_3/H_2 于 1300°C 时在直径为 $12 \mu\text{m}$ 的持续运动的钨丝表面上反应。美国 1976 年年产量达到 15000 kg, 1980 年预计达到 50 吨。到目前为止, 主要应用在军用飞机和宇宙飞船里。但是, 硼纤维复合材料正在被研究作为商业飞机(如 DC10, 波音 737 和欧洲 A300 空中客车)的可能加强材料。在民用方面, 这些材料在高尔夫球棍、网球拍及自行车架上正得到越来越多的应用⁴。

6.3.2 硼化物的制备及其化学计量学

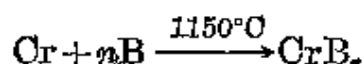
合成硼化物的一般可行方法有八种, 前四种适宜于小规模

³ W. D. Smith, Boron carbide fibres from carbon fibres, pp. 541~51 in ref. 2.

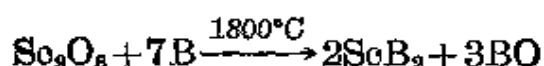
⁴ V. Krukonis, Chemical vapour deposition of boron filament, pp. 517~40 in ref. 2.

实验室制备,后四种则适合于规模从公斤级到吨级的商业生产。由于涉及到高温且产物不挥发,故硼化物不容易制得很纯,随后的提纯也常常十分困难;有时精确的化学计量也难以实现,原因在于硼化物挥发性很小或者活化能很高。硼化物的制备方法是:

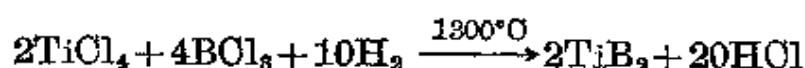
(i) 单质直接化合:这种方法可以得到最广泛的应用,例如,



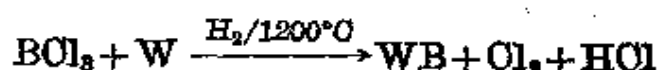
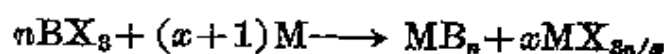
(ii) 用硼还原金属氧化物(会造成贵重元素硼的浪费),例如,



(iii) 利用金属细丝、热管或等离子枪,用氢还原挥发性的卤化物混合物,例如,

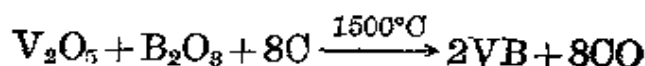


(iv) 用金属(有时氢也参与)还原 BOl_3 (或 BX_3),例如,

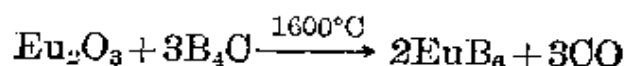


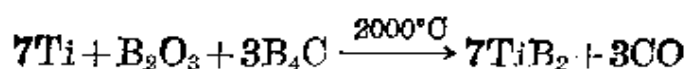
(v) 由熔融盐的电解沉积:这种方法对制备 MB_n (M —碱土金属或稀土金属)及 Mo , W , Fe , Co , Ni 的硼化物特别有效。将金属氧化物及 B_2O_3 (或硼砂)溶解在一种合适的熔融盐浴里,并在 $700 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 利用石墨阳极电解,硼化物便沉积在石墨或钢制的阴极上。

(vi) 在温度高达 2000°C 时,用碳还原氧化物的混合物,例如,



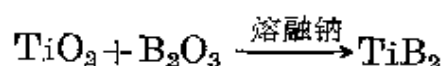
(vii) 用硼碳化物还原金属氧化物(或 $\text{M} + \text{B}_2\text{O}_3$),例如,





硼碳化物 (§ 6.3.3) 是硼的最有用和最经济的来源, 并能与大多数金属或其氧化物反应。硼碳化物以吨量级地用碳在 1600°C 下直接还原 B_2O_3 生产, 方法是将一个碳电阻器埋放在 B_2O_3 和 C 的混合物中, 同时通以很强的电流。

(viii) 用金属 (Mg 或 Al) 与混合氧化物发生铝热剂型的还原反应, 这样通常得到的是掺杂了三元硼化物 (如 $\text{Mo-Al}_6\text{B}_7$) 的产物。此外, 还原剂也可以用碱金属或钙, 例如,



正如从图 6.5 看到的那样, 各种各样化学计量的硼化物并不都是一样地常见, 最经常出现的是 M_2B , MB , MB_2 , MB_4 和 MB_6 , 这五种占硼化物的 75%。与之对照, 出现最少的是 M_{11}B_8 , 只有

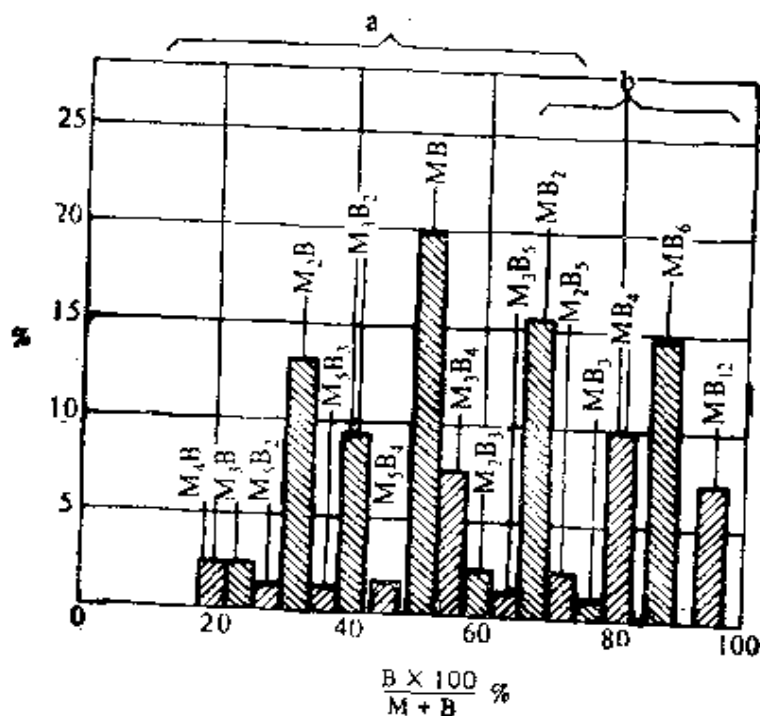


图 6.5 硼化物相中各种结构的出现率
 [(a) d 区元素的硼化物分布区 (b) s, p 和 f 区元素的硼化物分布区]

Ru_{11}B_8 是这种化学计量的唯一已知例子。富含金属的硼化物往往由过渡元素形成,而形成富含硼的硼化物则是碱金属、碱土金属及钪族中电正性较强的元素、镧系和锕系元素的特征。对于这两类元素来说,只有二硼化物 MB_2 才是它们都具有的。

6.3.3 硼化物的结构

富含金属的硼化物的结构可以借助图 6.6 所示的图解排列来分类,该图说明由于硼化物相中硼原子的比例增大,其链接的趋势增大。硼原子总是处在金属原子构成的三棱柱中心(图 6.7),形成如下各种化学计量的硼化物:

(a) 孤立的 B 原子: Mn_4B , $\text{M}_3\text{B}(\text{To}, \text{Re}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd})$, Pd_5B_2 , $\text{M}_7\text{B}_8(\text{To}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{Rh})$, $\text{M}_2\text{B}(\text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$;

(b) 孤立的 B_2 原子对: Cr_5B_3 , $\text{M}_3\text{B}_2(\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta})$;

(c) B 原子的 Z 字形链: $\text{M}_3\text{B}_4(\text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni})$, $\text{MB}(\text{Ti}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$;

(d) B 原子的支链: Ru_{11}B_8

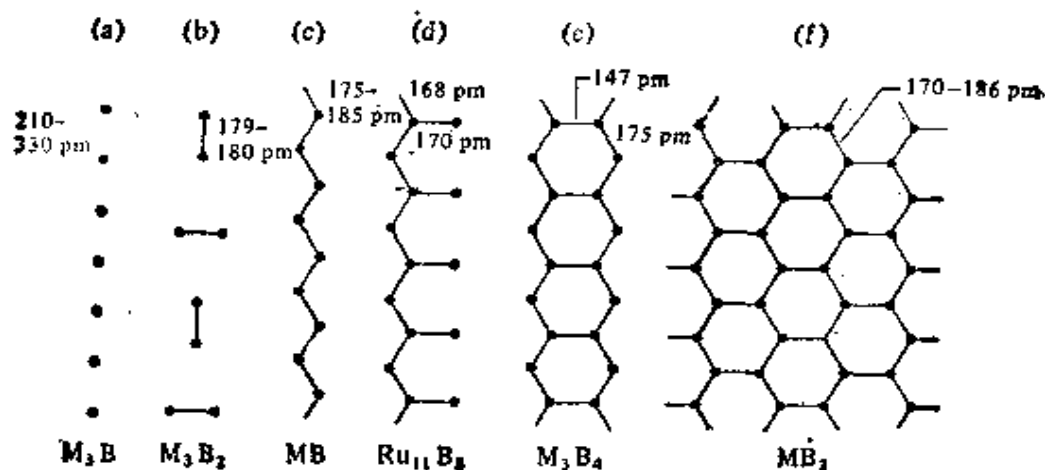


图 6.6 富含金属的硼化物中硼链的理想模型

[(a)~(f)结构的例子在正文已给出。硼原子总是被图 6.7 所示的 M 原子构成的三棱柱所包围。]

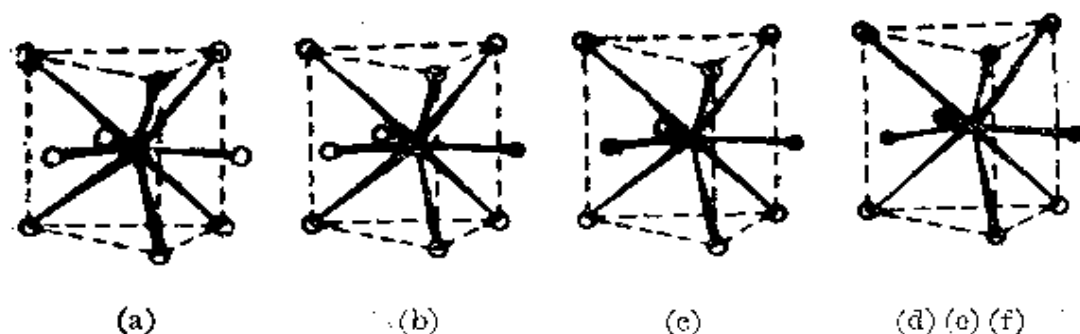


图 6.7 富含金属的硼化物中硼的理想环境(参见正文)

[(a) M_3B 和 M_7B_3 中的孤立硼原子; (b) Cr_3B_3 和 M_3B_2 中的硼原子对; (c) Ni_3B_4 和 MB 中的 Z 字形硼原子链; (d) $Ru_{11}B_8$ 中的分叉形硼原子支链; (e) (f) M_3B_4 , MB_2 和 M_2B_5 中的硼原子双链及平面网。]

(e) B 原子的双链: M_3B_4 (V, Nb, Ta, Cr, Mn);

(f) B 原子的平面(或皱折)形网: MB_2 (Mg, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Ru, Os, U, Pu), M_2B_5 (Ti, Mo, W)。

由图 6.6 可以注意到,在具有孤立硼原子的结构中,B—B 的原子间距可以有很大的不同,而在所有其它类型中,硼原子之间都有明显的键合作用,即使金属原子的体积有很大的变化,B—B 距离几乎保持不变。

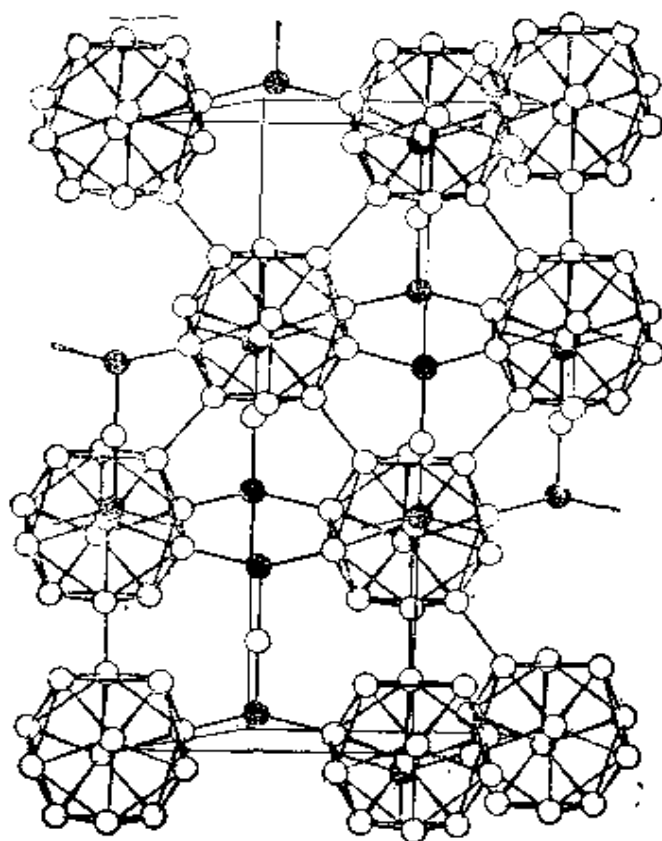
富含硼的硼化物(如 MB_4 , MB_6 , MB_{10} , MB_{12} 和 MB_{66})的结构更加受硼原子之间的成键所支配,它们具有硼原子三维网络结构及硼的原子簇,而金属原子则占据着特殊的空穴或空位。这种结构常常极其复杂(原因已在 § 6.2.2 中讲过),例如, YB_{66} 立方晶胞的 a_0 为 2344 pm,含有 1584 个硼原子和 24 个钇原子,其基本结构单元是以 β -斜方六面体硼(图 6.3)为基础的包括 156 个硼原子的由 13 个二十面体构成的单元,在该立方晶胞中有 8 个这样的单元(1248 个硼),而余下的 336 个硼原子则统计地分配在由 13 个二十面体单元所堆积形成的通道里。

另一种与 β -斜方六面体硼关系更密切的化合物是硼碳化物

“ B_4C ”, 现在应更正确地写成 $B_{12}C_2$,⁵ 但是它们的物相可以在接近化学计量 $B_{12}O_3$ 的一个很宽的组成范围内变动。这种结构最好看成是 B_{24} 多面体(图 6.3), 不过现在认为这些多面体是由线形 $O-B-O$ 单元简单地相互连接而成的, 而不是象 β -斜方六面体硼中的那样由较大的 $B_{10}-B-B_{10}$ 单元连接成的。结果使得 13 个二十面体单元更紧密地堆积, 这一点在晶胞的大小上反映出来了 ($a=517.5\text{ pm}$, $\alpha=65.74^\circ$)。这种结构(图 6.8)的一个值得注意的特性是存在规则的六边形平面环 B_6C_2 , 这些可在图 6.9 中清楚地看到。每个二十面体赤道平面上的 6 个硼原子与 OBC 链端的碳原子键合, $B-O$ 为 161 pm , θ 角与五角锥(图 6.1)的正常角度仅相差 0.21° ; 其余的 6 个硼原子以 $\theta=4.8^\circ$ 直接与邻近的二十面体形成 $B-B$ 键, 键长为 172.3 pm 。在此不得不用严格的试验来鉴别这一结构中的硼原子和碳原子, 以证实这种硼碳化合物确实是 $B_{12}OBC$, 而不是我们先前曾认为的 $B_{12}O_3$ 。这种化合物于 1899 年首次由 H. Moissan 制成, 而且几十年来一直以吨级的规模生产, 直到 1976 年才正确地确定了它的结构。由于在 OBC 链 ($B_{12}C_2=B_6O$) 中逐步变化的空穴数目和(或)在二十面体 [$(B_{11}O)OBC=B_4C$] 中碳原子对硼原子的逐步取代, 使得硼碳化合物的化学计量从 $B_{6.5}O$ 到 B_4C 范围内变化很大。其中尚未发现线形 O_3 链。与此有关的相有 $B_{12}PBP$ 和 $B_{12}X_2$ ($X=P, As, O$ 和 S)。

和许多表面上与 β -斜方六面体硼有关的复杂结构相反, 立方形硼化物 MB_{12} 和 MB_6 的较大和较重要原子团的结构相当简单。 MB_{12} 是由许多较大的电正性金属(如 Sc, Y, Zr , 镧系和铪系元素)形成的, 具有“ $NaCl$ 型”面心立方结构, 其中 M 原子与 B_{12} 立

⁵ G. Willand K. H. Kossobutzki, An X-ray diffraction analysis of boron carbide, *J. Less-Common Metals* **47**, 43~48 (1976).



● C

图 6.8 $B_{12}O_2$ 的晶体结构

【该图表明了连接 B_{12} 二十面体的平面六边形环(这些环垂直于 $O-B-O$ 链)。】

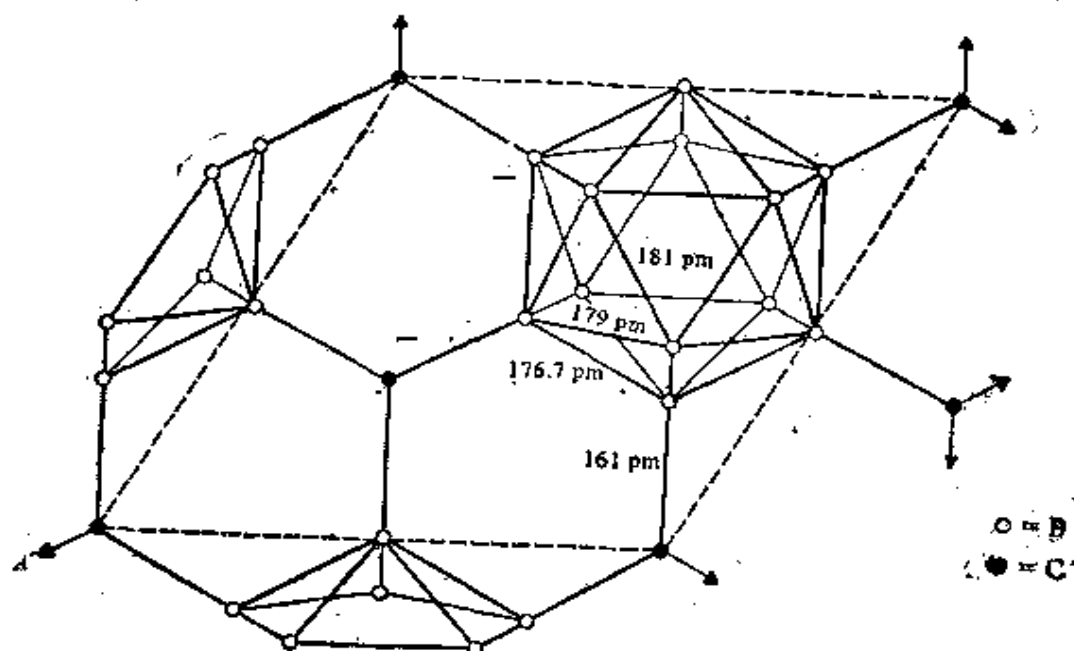


图 6.9 沿六边形 c -轴(平行于 $O-B-O$ 链)的结构投影图

【该图表明了两个 B_{12} 二十面体是由一个平面 B_4O_2 环连接在一起的($O-B-O$ 链中 $B-C$ 长为 142.3pm)。】

方八面体原子簇(图 6.10)交替排列(请注意, 该 B_{12} 原子簇不是一个二十面体)。类似地, 立方六硼化物 MB_6 由简单的“CsCl 型”晶格组成, 其中卤素被 B_6 八面体(图 6.11)替代, 这些 B_6 八面体在所有六个正交方向上连接在一起, 以得到一个刚性的敞开框架, 这个框架可以在相互贯穿的立方亚晶格的角上容纳较大的电正性金属原子。这种硼框架的刚度可由两个事实说明, 一是六硼化物的线性热膨胀系数很小($6 \sim 8 \times 10^{-6}$ 度 $^{-1}$), 另一个是六硼化物的晶格常数变动范围仅为 4% (410~427 pm), 而组分金属原子的直径变化却为 25% (355~445 pm)。对于孤立的原子团如 $B_6H_6^{2-}$

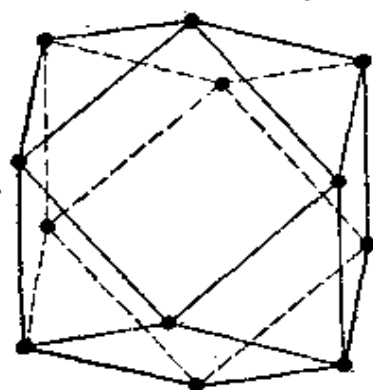


图 6.10 MB_{12} 中发现的 B_{12} 立方八面体原子簇 [在“NaCl 型”面心立方晶格中 Cl 被 B_{12} 代替, B_{12} 原子簇与 M 原子交替排列。]

(§ 6.4.2) 来说, 成键理论要求 2 个电子转移到硼氢原子簇上, 以填充所有的成键分子轨道。然而, 在三维晶格中并不需要每个 B_6 单元的两个电子完全转移, 对 MB_6 ($M = Ca, Sr, Ba$) 的计算表明, 仅转移了 0.9~1.0 个电子⁶。这还解释了为什么金属欠缺相 $M_{1-x}B_6$ 仍旧稳定, 以及为什么碱金属 (Na, K) 可以形成六硼化物。六硼化物 $M^{\text{II}}B_6$ ($M^{\text{II}} = Ca, Sr, Ba, Eu$ 和 Yb) 是半导体, 但是 $M^{\text{III}}B_6$ 和 $M^{\text{IV}}B_6$ ($M^{\text{III}} = Y, La$, 镧系元素; $M^{\text{IV}} = Th$) 在室温下有很高的金属电导率 ($10^4 \sim 10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

在 MB_6 中, 24-配位金属位置的“半径”太大 (215~225 pm), 以至不能被镧系较后面 (较小) 的元素 Ho, Er, Tm 及 Lu 合适地占据, 故它们形成 MB_4 , 其金属位置的半径为 185~200 pm。 MB_4 (还可由 Ca, Y, Mo 和 W 形成) 的结构是由四方晶格组成的, 此

⁶ P. G. Perkins, The electronic structures of the hexaborides and the diborides, pp. 31~51 in ref. 2.

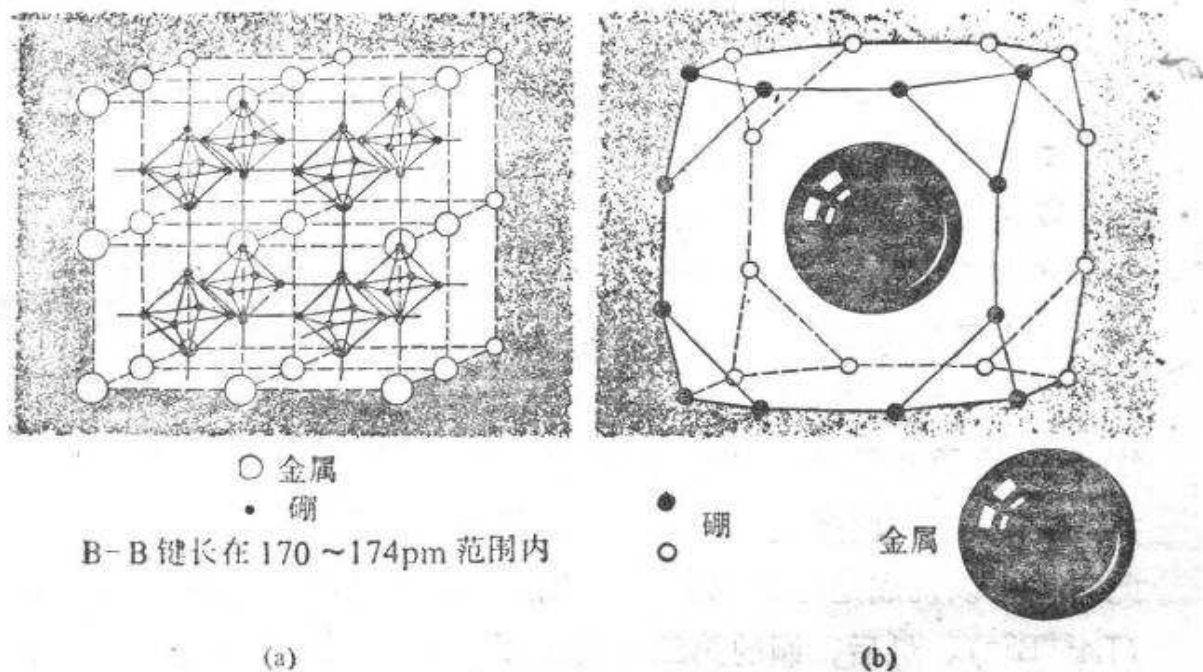


图 6.11 立方 MB_6 的结构
[(a) 硼八面体 (b) 每个金属原子周围有 24 个原子形成的配位多面体]

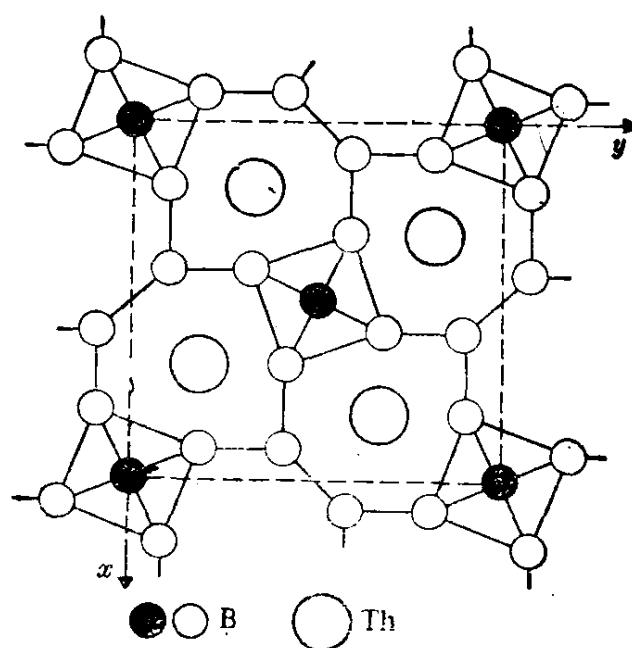


图 6.12 ThB_4 的结构

四方晶格是由沿 c -轴连接的 B_6 八面体链所组成, 然后在 xy 平面上加入成对的 B_2 原子对, 以形成一个 3D 框架, 后者沿 c -轴方向存在着隧道, 这些隧道为金属原子所填满(图 6.12)。因此, 硼原子对被金属原子的三棱柱包围, 这种结构代表了 MB_2 皱折层状结构与立方 MB_6 之间的一种过渡。

许多硼化物的结构及性质再次强调了在无机化合物中将成键描述为离子键、共价键或金属键都是不够全面的。例如, 借助常用的成键术语可以将 LaB_6 描述成刚性的。共价键合的 B_6 原子簇网络, 每个原子簇里有多中心键, 而在原子簇之间有 2-中心的 $B-B$ 共价键; 这就需要多达 2 个电子从金属转移到硼的亚晶格中去, 因此它也可以说成是除了硼原子之间的共价键之外还包括离子键 ($La^{2+}B_6^{2-}$)。最后, 镧的第三个价电子被不定域在晶体(主要以金属为基础)的导带内, 从而使硼化物的电导率实际上比金属镧本身更大, 以至这种键合状态可称之为金属键。这种键合的最终描述是四种过于简化的极限模型的一种特定组合, 它应当更合乎逻辑地被普遍的 MO 法所代替⁶。从上一段叙述可以清楚地看到, 按照周期表分类的硼化物得不到从一族到下一族的化学计量的正常变化。相反, 根据硼网络的大小和类型, 以及其它原子的电正性来分类常常更有效, 也更能揭示周期性递变趋势。

6.4 硼烷(硼氢化物)^{1, 7}

6.4.1 引言

硼烷化学是 1912 年从 A. Stock 的经典研究开始的⁸, 在后来的 20 年里, A. Stock 的研究小组制备了大量的这种化合物, 从而证

¹ E. L. Muetterties(ed.), *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York, 1975, 532pp.

⁸ A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1933, 250pp.

明他是化学中这一变化多端的和复杂的新领域的先驱。在过去的25年中,硼烷及其有关的碳硼烷 (§ 6.5) 化学已经成为无机化学的主要发展领域之一,而且人们对它的兴趣经久不衰。硼烷的重要性在于三个因素:第一,涉及到完全不被怀疑的结构原理;第二,越来越需要将共价键 MO 理论明显地扩充,以说明不寻常化学配比物的形成;第三,出现了一种变化多端的、极其广泛的反应化学,它虽然与有机化学和金属有机化学类似,但也有明显的不同。由于这一方面的研究,1976年 (Stock 百年诞辰) 授予哈佛大学的 W. N. Lipscomb 以诺贝尔化学奖 (“因为他对硼烷化学键问题的研究”)。

目前,对25种以上的电中性硼烷 B_nH_m 和更多数量的硼烷阴离子 $B_nH_m^-$ 都已作过性质研究,根据结构及化学配比可以将它们划分成五个系列(不过对这所有五个系列来说,电中性的或未被取代的硼烷本身的例子人们并不知道):

笼形硼烷或闭式硼烷 (“笼”或“闭式” *clos*o, 来自希腊语 $\kappa\lambda\omega\sigma\omicron\varsigma, \omicron\lambda\omicron\sigma\omicron$ 的讹误), 它具有由 n 个硼原子构成的完善且封闭的多面体原子簇;

巢形硼烷 (“巢” *nido*, 来自拉丁语 *nidus*), 具有非封闭结构, 其中 B_n 原子簇占据着有 $(n+1)$ 个角的多面体中的 n 个角;

蛛网形硼烷 (“蛛网” *arachno*, 来自希腊语 $\alpha\rho\acute{\alpha}\chi\nu\eta, arachne$), 具有更敞开的原子簇, 其中硼原子占据着有 $(n+2)$ 个角的多面体的 n 个相邻的角;

网形硼烷 (“网” *hypho*, 来自希腊语 $\nu\phi\acute{\eta}h\upsilon\phi\eta$), 具有最敞开的原子簇, 其中硼原子占据着有 $(n+3)$ 个角的多面体的 n 个角;

稠合形硼烷 (“稠合” *conjuncto*, 来自拉丁语 *conjuncto*), 其结构是通过上述两种或更多种原子簇连在一起形成的。

现将这些不同系列的例子汇列如下,并用相应的结构图加以说明。它们的相互关系将与碳硼烷的结构图 (51) ~ (74) 联系在一

起作进一步的讨论。

笼形硼烷:

$B_nH_n^{2-}$ ($n=6\sim 12$) 见结构图1~7。其电中性笼形硼烷 B_nH_{n+2} 尚不知道。

巢形硼烷:

B_nH_{n+4} , 如 B_2H_6 (8), B_5H_9 (9), B_6H_{10} (10), $B_{10}H_{14}$ (11)。

B_8H_{12} 虽也符合这种化学式, 但它具有更加敞开的结构(12), 可以将它想象成是由 $B_{10}H_{14}$ 中去掉 B(9) 和 B(10) 形成的。

$B_nH_{n+3}^-$ 是从 B_nH_{n+4} 中去掉一个桥连的质子形成的, 如 $B_5H_8^-$ 和 $B_{10}H_{13}^-$ 。此外, 还知道有该系列的其它阴离子如 $B_4H_7^-$ 和 $B_9H_{12}^-$, 不过其母体硼烷的寿命太短, 以至不能分离出来。 BH_4^- 可以看成是将 H^- 加到 BH_3 上形成的。

$B_nH_{n+2}^{2-}$ 如 $B_{10}H_{12}^{2-}$ 和 $B_{11}H_{13}^{2-}$ 。

蛛网形硼烷:

B_nH_{n+6} 如 B_4H_{10} (13), B_5H_{11} (14), B_6H_{12} (15), B_8H_{14} (16), $n-B_9H_{15}$ (17) 及 $i-B_9H_{15}$ 。

$B_nH_{n+5}^-$ 如 $B_2H_7^-$ (18), $B_3H_8^-$ (19), $B_5H_{10}^-$, $B_6H_{11}^-$ (20), $B_{10}H_{15}^-$ 。

$B_nH_{n+4}^{2-}$ 如 $B_{10}H_{14}^{2-}$ (21)。

网形硼烷:

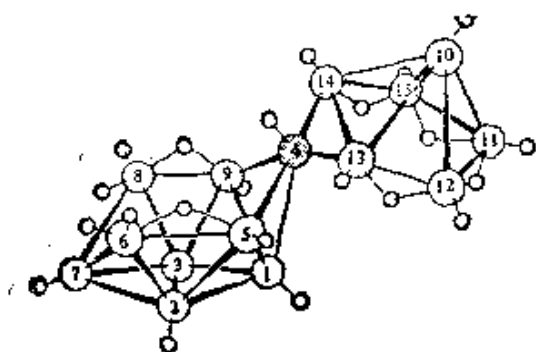
B_nH_{n+8} , 虽然还没有电中性硼烷能确切地属于这一系列, 但是已知的化合物 B_8H_{16} 和 $B_{10}H_{18}$ 可以证明是网形硼烷, 而且我们知道某些加合物具有网形结构 (§ 6.4.5)。

耦合形硼烷:

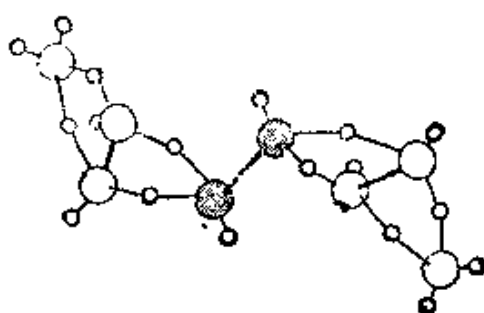
B_nH_m , 至少已经鉴定了五种不同结构的相互连接的耦合形硼烷原子簇, 它们具有如下的特征:

(a) 通过共享单个的公用硼原子而耦合, 如 $B_{15}H_{23}$ (22);

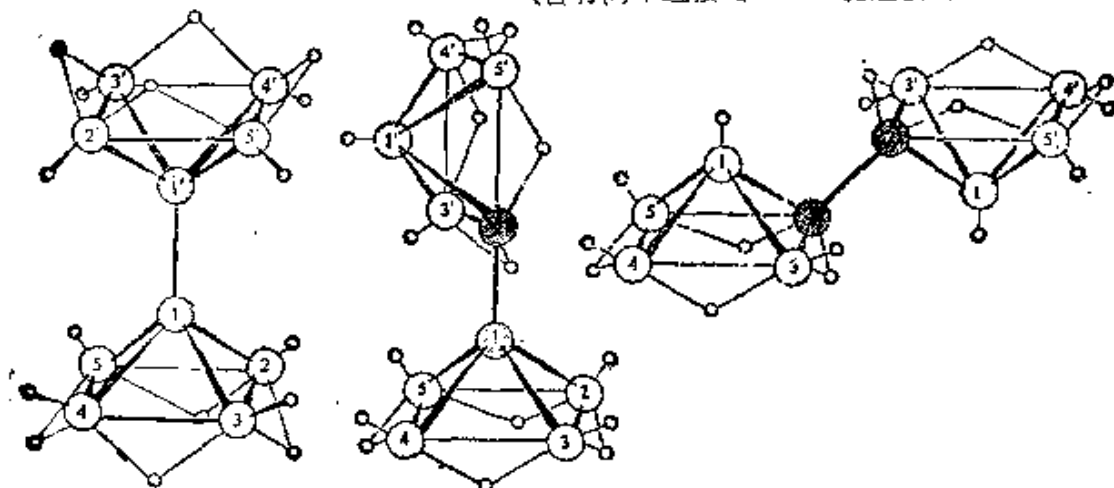
(b) 在两个原子簇之间形成一个直接的 2-中心 B—B 式 σ 键,



(22) $B_{13}H_{29}$ 的推荐结构

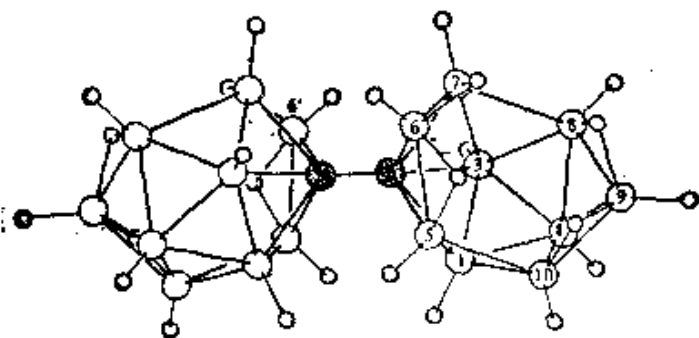


(23) 耦合- B_8H_{13} (8032) 的推荐结构
(含有两个直接由 B—B 键连接的 B_4H_7 单元)

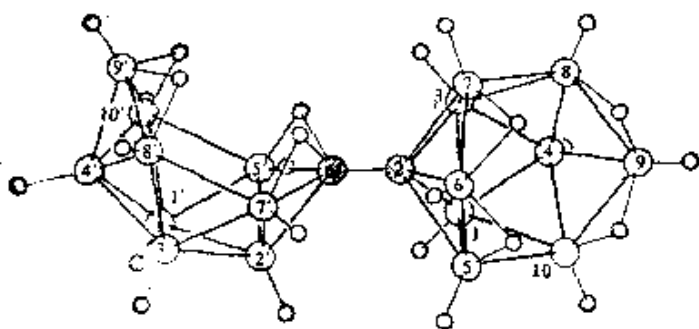


(24) $B_{10}H_{16}$ 三种异构体的结构

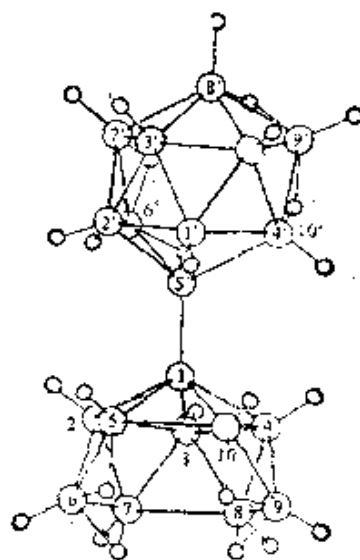
(1, 1'-异构体含有两个戊硼烷(9)原子团, 它们通过深色圆球的顶点硼原子连接起来, 得到的是完全的 D_{4h} 对称; 该连接键 B—B 为 174 pm, 锥体斜边长为 176 pm, 而底部硼原子的距离为 171 pm)



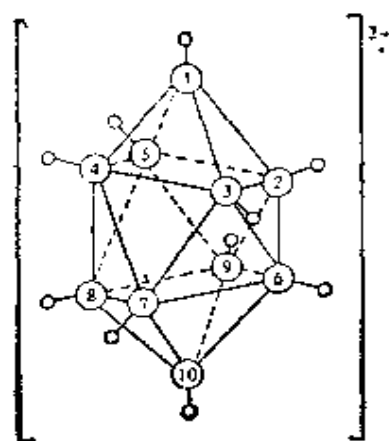
(25a) $2,2'-(B_{10}H_{12})_2$



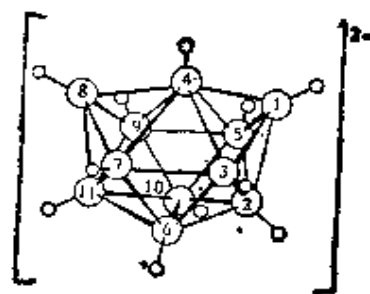
(25b) $2,6'-(B_{10}H_{12})_2$



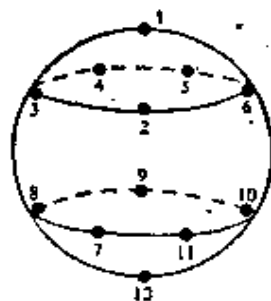
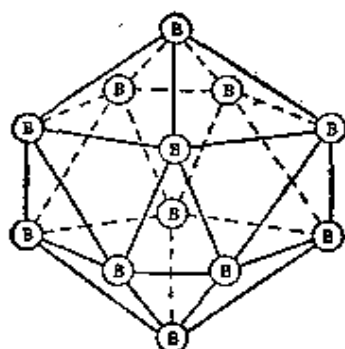
(25c) $1,5'-(B_{10}H_{12})_2$



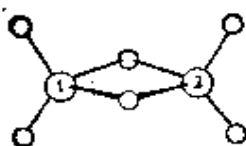
(5) $B_{10}H_{10}^{2-}$ [十氢-笼形癸硼酸根(2-)]



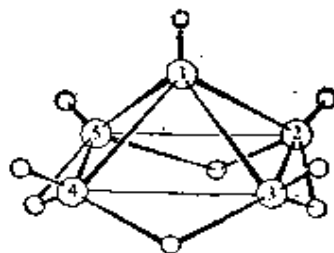
(6) $B_{11}H_{11}^{2-}$



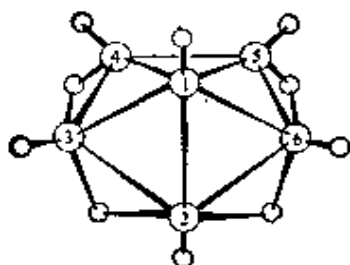
(7) 二十面体硼烷阴离子 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 中硼原子的位置及其编号系统
(为清楚起见, 省略了沿径向连在每个硼原子上的氢原子。其中 B—B 距离有 6 个为 175.5 pm, 24 个为 178 pm。)



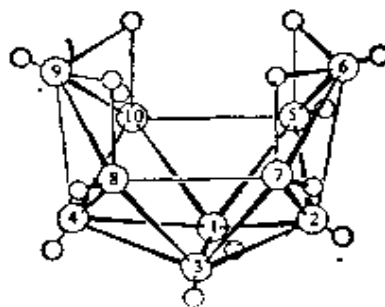
(8) B_2H_6



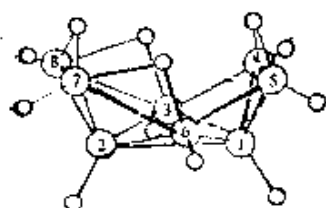
(9) B_5H_9



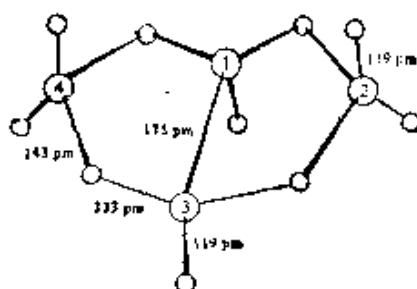
(10) B_8H_{16}



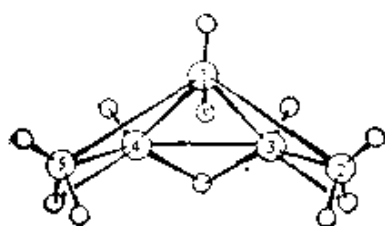
(11) $B_{10}H_{14}$



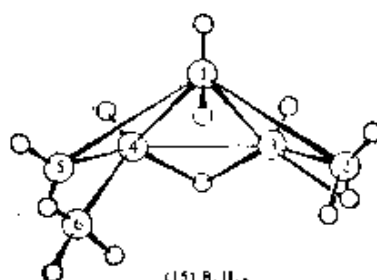
(12) B_5H_9



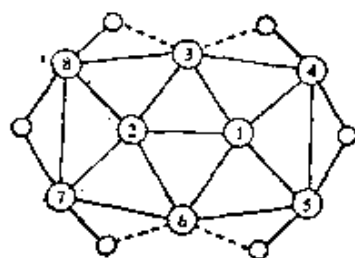
(13) B_6H_6



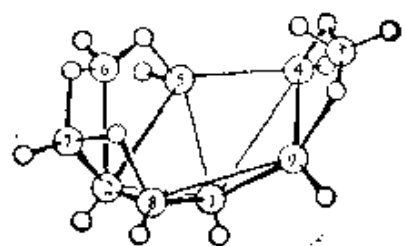
(14) B_5H_{12}



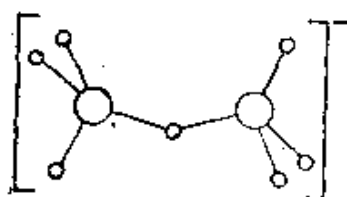
(15) B_6H_{12}



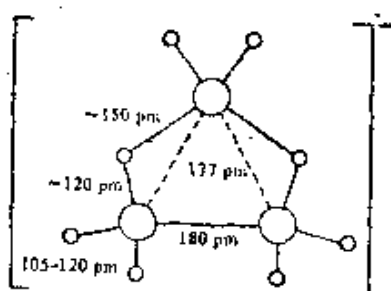
(16) B_8H_{14} 的推荐结构(省略了端梢氢原子)



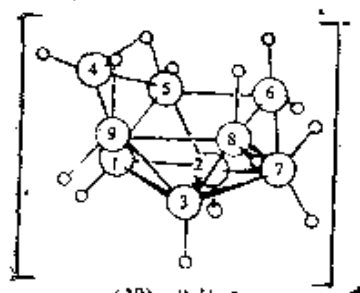
(17) $n-B_9H_{16}$



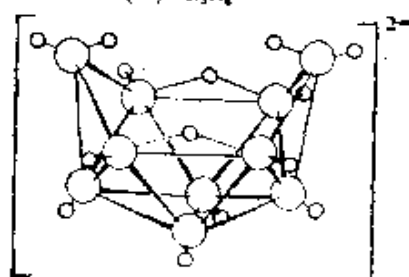
(18) $B_2H_7^-$



(19) $B_3H_6^-$



(20) $B_6H_{14}^-$



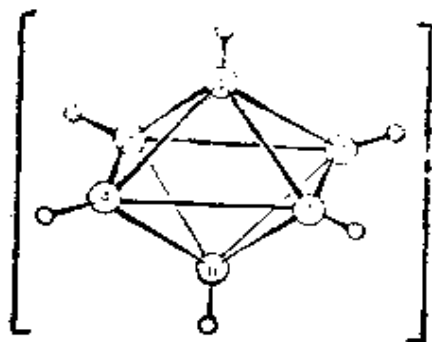
(21) $B_{10}H_{14}^{2-}$

如 B_8H_{18} 即 $(B_4H_9)_2$ (23); $B_{10}H_{16}$ 即 $(B_5H_8)_2$ (有 3 种异构体) (24), $B_{20}H_{26}$ 即 $(B_{10}H_{13})_2$ (有 11 种异构体, 其中大多数业已制成或分离) (如 25a, b, c)。这一分族的阴离子可以 $B_{20}H_{18}^{4-}$ 即 $(B_{10}H_9^{2-})_2$ 的 3 种异构体为代表 (26);

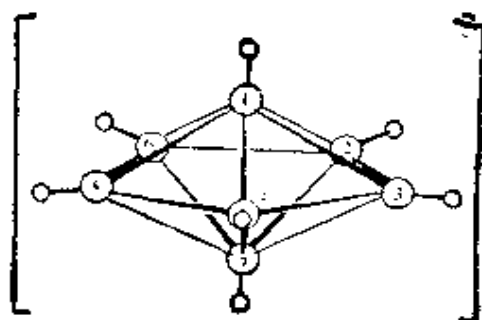
(c) 两个原子簇通过一个公共边上的两个硼原子耦合, 如 $B_{13}H_{19}$ (27), $B_{14}H_{18}$ (28), $B_{14}H_{20}$ (29), $B_{16}H_{20}$ (30), $n-B_{18}H_{22}$ (31) 及 $\phi-B_{18}H_{22}$ (32);

(d) 两个原子簇通过一个公共面上的三个硼原子耦合: 尚不知道有电中性硼烷或硼烷阴离子具有这种结构, 但溶剂化配合物 $(MeCN)_2B_{20}H_{16} \cdot MeCN$ 具有这种结构 (33);

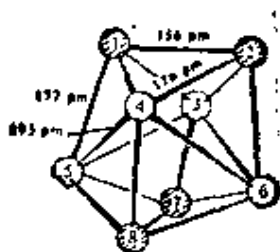
(e) 在各种构型中涉及四个硼原子的更复杂的耦合, 如 $B_{20}H_{16}$ (34) 及 $B_{20}H_{18}^{2-}$ (35)。



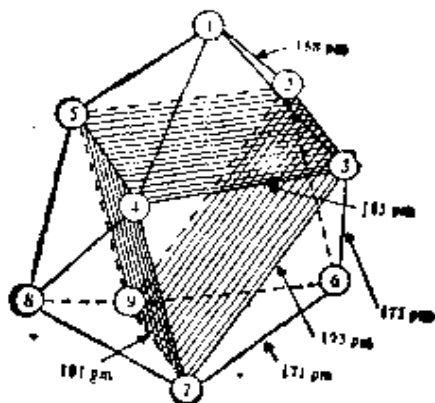
(1) $B_8H_{12}^-$ 阴离子
(应注意它与 OsB_8 中的 B_8 网络及 B_8H_9 中的硼原子簇结构的关系)



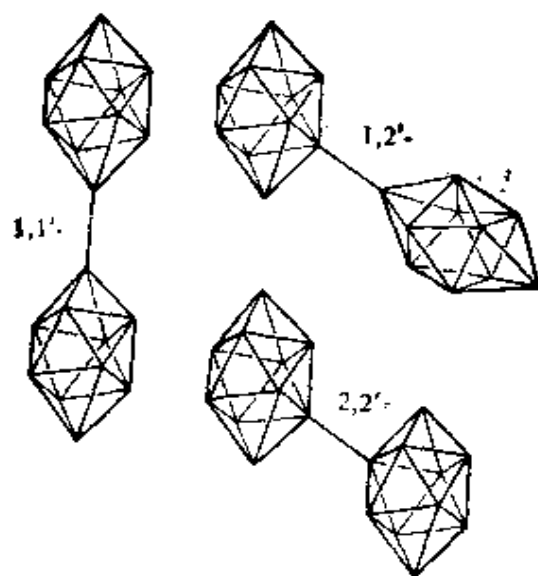
(2) 阴离子 $B_7H_7^-$ 在溶液中可能的 D_{5h} 五角双锥结构



(3) $B_8H_{12}^-$ 中硼原子的 D_{2d} 构型
(表明有两套结构不等价的 4 个硼原子)

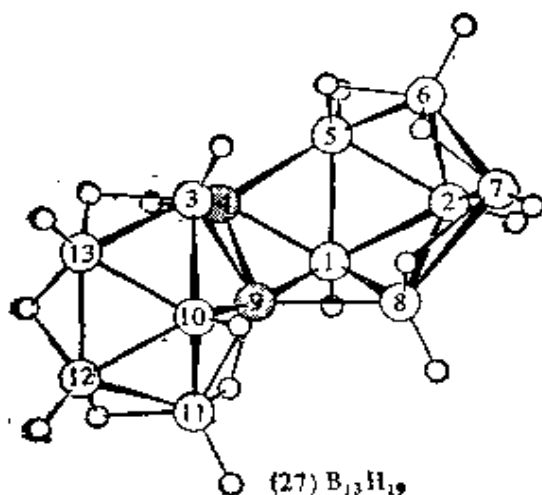


(4) $B_9H_{11}^-$ 中硼原子簇的结构
(原子间距误差 ± 1.5 pm)
(四个独特的 B—H 距离为 107, 110, 127 和 144 ± 1.5 pm。)

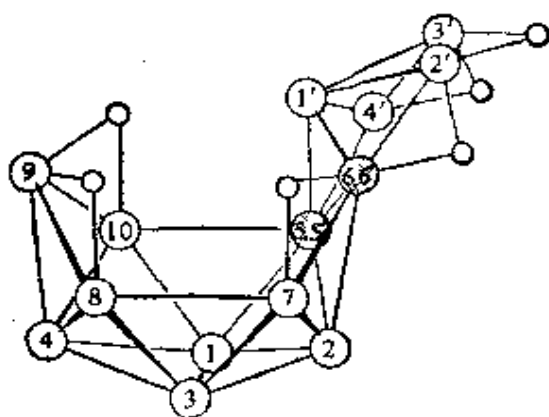


(26) $[B_{20}H_{18}]^{4-}$ 三种异构体的推荐结构

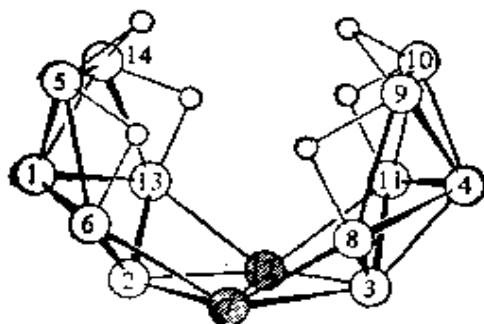
【为清楚起见,省略了端梢的氢原子。还可参见本章结构图(47)~(49)】



(27) $B_{13}H_{19}$

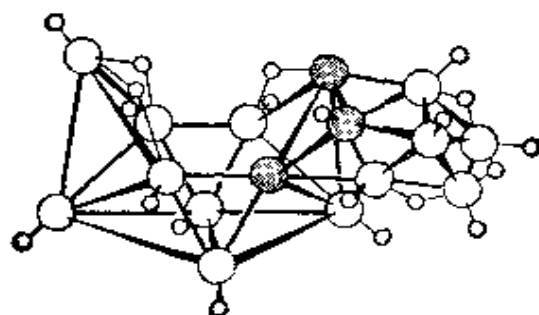


(28) $B_{13}H_{18}$ 的推荐结构
(为清楚起见,省略了端梢氢原子)

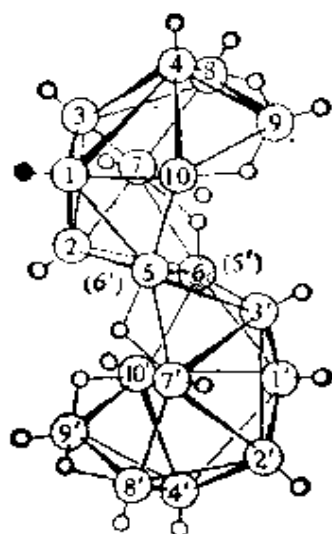


(29) $B_{14}H_{20}$

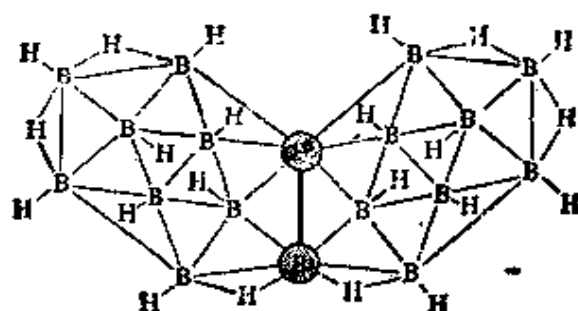
(为清楚起见,省略了端梢氢原子)



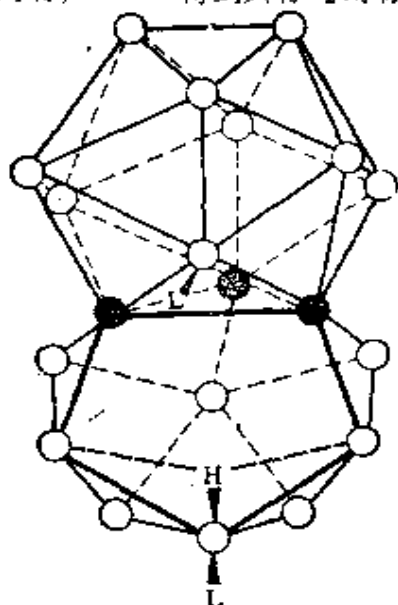
(30) $B_{16}H_{22}$



(31) $n\text{-B}_{18}\text{H}_{22}$ (中心对称)

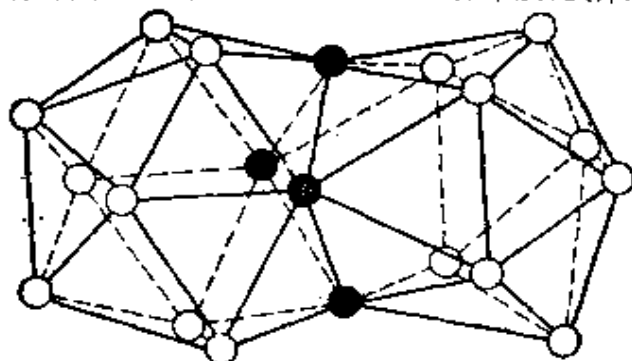


(32) 异- $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 结构的平面投影图
[两个癸硼烷单元在 5(7') 和 6(6') 位置上耦合, 从而得到具有 c_2 对称性的非中心对称结构]



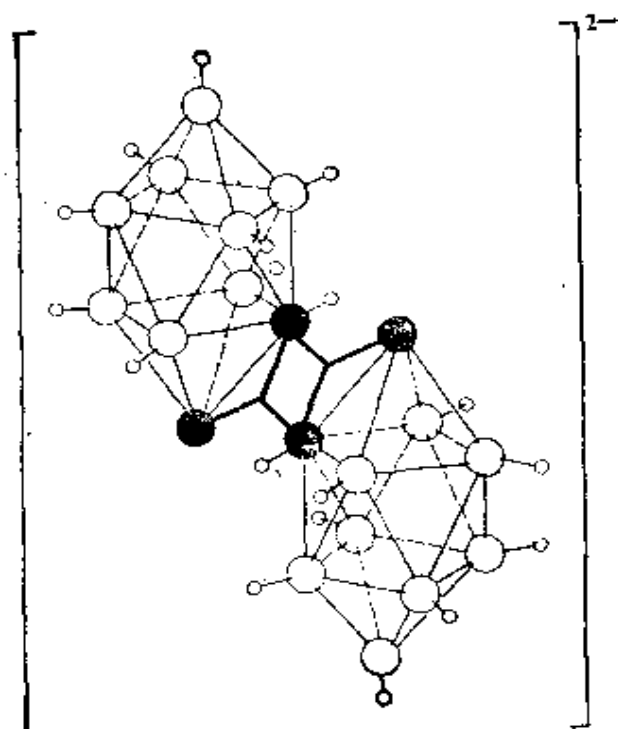
(33) $(\text{MeCN})_2\text{B}_{20}\text{H}_{16}$ 的分子结构

【在溶剂化物 $(\text{MeCN})_2\text{B}_{20}\text{H}_{16} \cdot \text{MeCN}$ 晶体中发现 (详见正文)]



(34) 硼原子在笼形- $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$ 中的排列

(除了四个“耦合硼原子”以外, 每个硼原子外面都带一个氢原子, 而且没有 BHB 桥)



(35) $B_{20}H_{16}^{2-}$ 离子的结构

(粗线表示的是将两个 $B_{10}H_9$ 单元连接起来的两个 3-中心 B-B-B 键)

硼烷 (borane) 的命名通常用拉丁文词头表示硼原子的数目, 在括号中用阿拉伯数字表示氢原子数目 (译者注: 中文命名是用天干字及十一、十二等表示硼原子数), 如 B_5H_9 称为 penta-borane(9) 即戊硼烷 (9); B_5H_{11} 称为 pentaborane (11) 即戊硼烷 (11)。硼烷阴离子的名称是以“ate”而不是以“ane”结尾。同时逐一指明氢和硼的数目以及电荷数, 如 $B_5H_8^-$ 称为 octa-hydropenta-borate(1-) 即八氢五硼酸根 (1-)。进一步的说明可以选一些斜体字符 (*closo-*, *nido-*, *arachno-*, *hypho-*, *conjuncto-* 即 笼形-、巢形-、蛛网形-、网形-、稠合形-) 夹于其中表示。例如,

$B_{10}H_{10}^{2-}$: decahydro-*closo*-decaborate(2-) 即十氢-笼形-十硼酸根 (2-) [见结构式 (5)]

$B_{10}H_{14}$: *nido*-decaborane(14) 即巢形-癸硼烷 (14) [见结构式 (11)]

$B_{14}H_{14}^{2-}$: tetradecahydro-*arachno*-decaborate (2-) 即十四氢-蛛网形-十硼酸根(2-) [见结构式(21)]

$B_{10}H_{16}$: 1, 1'-*conjuncto*-decaborane (16) 即 1, 1'-稠合形-癸硼烷(16) [见结构式(24a)]
[即 1, 1'-bi(*nido*-pentaboranyl), 1, 1'-双(巢形-戊硼烷基)]

无论从哪一点来看, 这种详细编号的方案都较复杂, 但却遵循标准(系统)命名法的惯例⁹。

硼烷的衍生物不仅包括简单的取代化合物(即氢被卤素、OH、烷基或芳基等原子团取代), 而且还包括许许多多变化多端的及种类繁多的化合物(即原子簇中的一个或多个硼原子被 C, P, S 或大多数的金属原子或配位金属原子团所取代)。这些将在后面的各节里讨论。

6.4.2 硼烷的结构、键合与拓扑结构

确切地说, 硼烷结构化学开始于 1948 年用 X-射线结晶学测定癸硼烷(14)的结构, 测定结果表明它有四个桥连的氢原子和一个由 10 个硼原子构成的残缺不全的二十面体。紧接着于 1951 年明确地论证了乙硼烷(6)的氢桥结构, 并确定了戊硼烷(9)的结构。而令人满意的硼烷成键理论则起始于 1949 年 H. C. Longuet-Higgins 提出的 3-中心 2-电子 B—H—B 键概念; 后来, 他又将 3-中心键及多中心键原理推广到更高级硼烷。这些理论在过去的 25 年中已由 W. N. Lipscomb 及其研究小组广泛地加以发展和改进^{10, 11}。

⁹ R. M. Adams, Nomenclature of inorganic boron compounds, *Pure Appl. Chem.* **30**, 683~710 (1972).

¹⁰ W. N. Lipscomb, Advances in theoretical studies of boron hydrides and carboranes, Chap. 2 in ref. 7, pp. 30~78.

¹¹ W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, Benjamin, New York, 1963, 275pp.

根据简单的共价键理论, 分子轨道(MO)是由原子轨道(AO)线性组合(LCAO)而成的。例如, 两个原子轨道可以组合成一个成键及一个反键的分子轨道, 而能量较低的轨道将被一对电子占据。这不过是较普遍情况中的一种特殊情况, 较普遍的情况是原子轨道经 LCAO 之后, 形成数量相等的具有不同能量的分子轨道, 其中一些为成键, 一些可能为非键, 而另一些则为反键分子轨道。用这种方法就可以设想出 2-中心、3-中心及多中心的轨道。确定各个原子轨道能否组合成分子轨道的三个准则是这些原子轨道必须(a)能量相近; (b)有相当大的空间重叠; (c)有合适的对称性。在硼烷化学中, 明显地存在着两种类型的 3-中心键: B—H—B 桥键(图 6.13)及当中的 3-中心 BBB 键(图 6.14)。尽管开式的 3-中心 B—B—B 键在描述碳硼烷及其它杂原子原子簇(§ 6.6)的成键时仍然有用, 但现在认为它们并不存在于硼烷及其阴离子中¹⁰。B—H—B 的 3-中心键(H 处的键角约为 90°) 的形成与近似直线形氢键 A—H—B 的 3-中心键的形成之间的关系见 § 3.5.3。

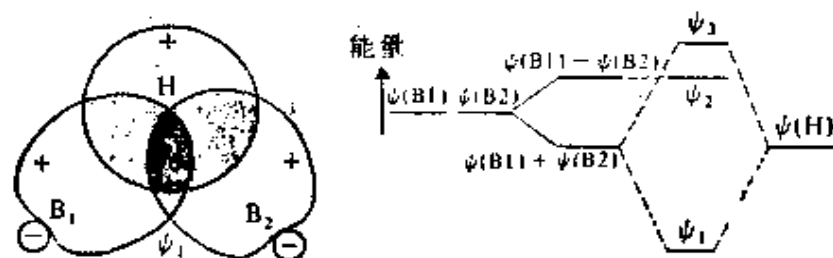


图 6.13 成键的 3-中心 B—H—B 轨道 ψ_1 的形成
 ψ_1 是由每个 B(1) 和 B(2) 上的 sp^2 杂化轨道与 H 的 $1s$ 轨道 $\psi(H)$ 形成的。这 3 个原子轨道有相近的能量及相当大的空间重叠, 但只有 $\psi(B_1) + \psi(B_2)$ 的组合才与 $\psi(H)$ 的对称性适当。这三个归一化的正交分子轨道的近似式为:

$$\text{成键} \quad \psi_1 \approx \frac{1}{2} [\psi(B_1) + \psi(B_2)] + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi(H)$$

$$\text{非键(或反键)} \quad \psi_2 \approx \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(B_1) - \psi(B_2)]$$

$$\text{反键} \quad \psi_3 \approx \frac{1}{2} [\psi(B_1) + \psi(B_2)] - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi(H)$$

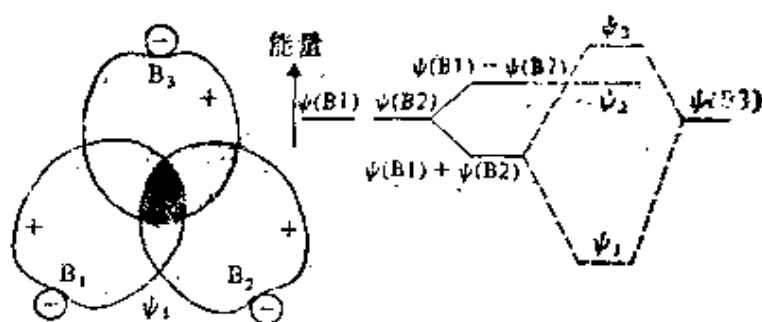
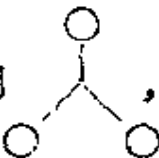


图 6.14 当中成键的 3-中心键 ψ_1 的形成及 3 个分子轨道 ψ_1 , ψ_2 和 ψ_3 的相关能量示意图

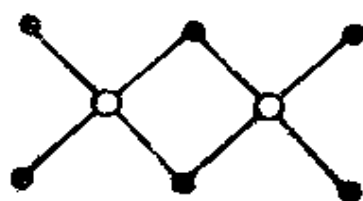
这些分子轨道的近似解析式为:

成键	$\psi_1 \approx [\psi(B_1) + \psi(B_2) + \psi(B_3)]/\sqrt{3}$
反键	$\psi_2 \approx [\psi(B_1) - \psi(B_2)]/\sqrt{2}$
反键	$\psi_3 \approx [\psi(B_1) + \psi(B_2) - 2\psi(B_3)]/\sqrt{6}$

定域的 3-中心键形式可以很容易地用于从理论上说明大多数非笼形硼烷的结构及成键。而对于某些典型的巢形及蛛网形硼烷来说,可用下面的平面投影图说明,该图用了一种明显的符号表示正常的 2-中心键: B—B 用 $\bigcirc-\bigcirc$, B—H_t 用 $\bigcirc-\bullet$ ($\bullet$ 表示端

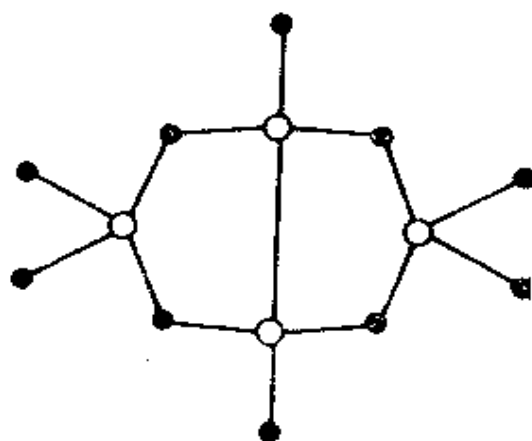
梢)表示,而当中的 3-中心键则用 , B—H_u—B 桥键则用  表示。

特别重要的是要理解后两种符号,每种符号只表示单个的、包括一对电子的 3-中心键。由于每个硼原子有 3 个价电子,而且每个 B—H_t 键需要一个来自硼及一个来自氢的电子,从而使每个 B—H_t 基可以将硼上剩余的两个电子提供给原子簇(包括 B—H—B 键)去成键,同样,每个 BH₂ 基可为原子簇的成键提供一个电子。有时,总的成键用一组 4 个阿拉伯数,即所谓 *styx* 数确定,在这里 *s* 为 B—H—B 键的数目, *t* 为 3-中心 BBB 键的数目, *y* 为 2-中心 BB 键的数目,而 *x* 为 BH₂ 基的数目¹¹。例如,在 B₂H₆ 中,端梢的 BH₂ 基和桥连的 H_u 各提供一个电子到桥上,这 4 个电子恰好形成 2 个 B—H—B 键。



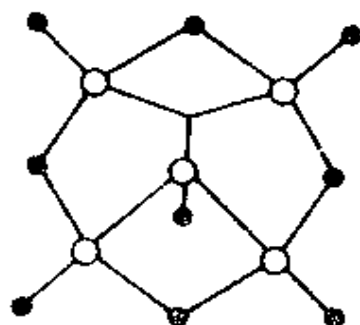
B_2H_6 (2002)

在 B_4H_{10} 中, 4 个 B 和 4 个 H_{μ} 各将一个电子分配给 B—H—B 键, 这四对电子形成 4 个 3-中心键。两个“绞接”(即下图中上、下两个) BH_2 基各有一个剩余电子和轨道, 它们相互作用就得到 2-中心的 B—B 键。

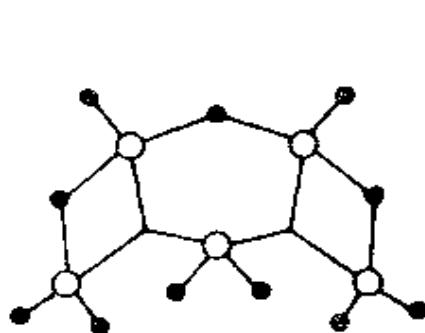


B_4H_{10} (4012)

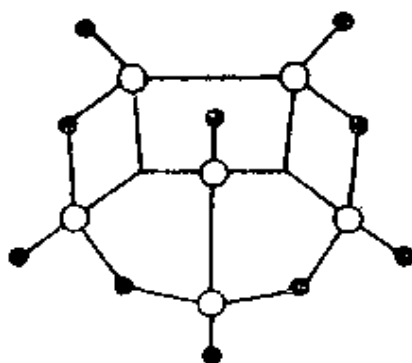
在 B_5H_9 中, 成键可以看成如下图所示, 也可以看成另外的三种等价结构, 即上面的三个硼原子分别与底下的一对硼原子结合成 3-中心 BBB 键。



B_5H_9 (4120)



B_5H_{11} (3203)

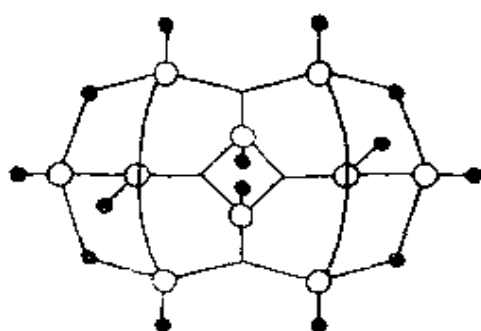


B_6H_{10} (4220)

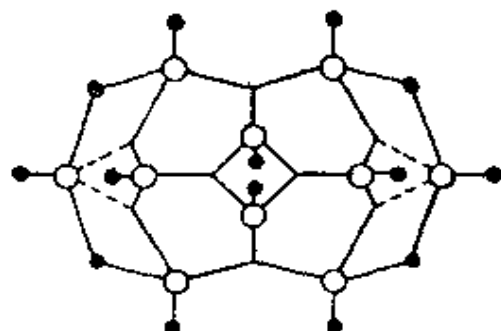
用这些图可以很容易地核实电子数及轨道数：由于每个硼有 4 个价层轨道 ($s+3p$)，所以从每个白圈里应发射出 4 条线；同样，由于每个硼原子总共提供 3 个电子以及每个氢原子提供一个电子，所以分子式为 B_nH_m 的硼烷的价电子总数为 $(3n+m)$ ，而结构式里所表示的键数应恰好为价电子总数的一半。由此得出，该分子中的电子对键（即由一对电子形成的键）的数目为 n 加上 $styz$ 中各个数的总和（如 B_5H_{11} 的电子对键数目为 13， B_6H_{10} 的为 14）。当然这还可以作进一步的核实①。对阴离子来说，则应当加上相应数目的外来电子。

对笼形（闭式）硼烷和较大的开式原子簇硼烷来说，越来越难以写出一个简单又令人满意的定域轨道结构，这需要用完全的分子轨道理论来处理。介于上两类硼烷之间的分子如 B_5H_9 ，在定域轨道的形成过程中需要几种“共振杂化”。对于 $B_{10}H_{14}$ 来说，有 24 种共振杂化，甚至假定分子中不存在开式 3-中心 B—B—B 键。在这种情况下， $B_{10}H_{14}$ 最简单可接受的结构是如下所示的 (4620) 排列，但是如果采用“分数的”中间 3-中心键代替 B—B 键和 B—B—B 键的话，则可以回避开式的 3-中心 B—B—B 键¹⁰。

① 很容易由列方程来进一步核实：(a) 电中性硼烷分子的原子数 $= 2(s+t+y+z)$ ；(b) 而在电中性硼烷 B_nH_m 中，原子数与骨架电子数一样多，这是因为每个 BH 基提供 2 个电子，同时 $(m-n)$ 个“超额的”氢原子又各提供一个电子，故骨架电子总数为 $(n+m)$ 个。



$B_{10}H_{14}$ (4620)



用一对“分数”3-中心键描述的 $B_{10}H_{14}$

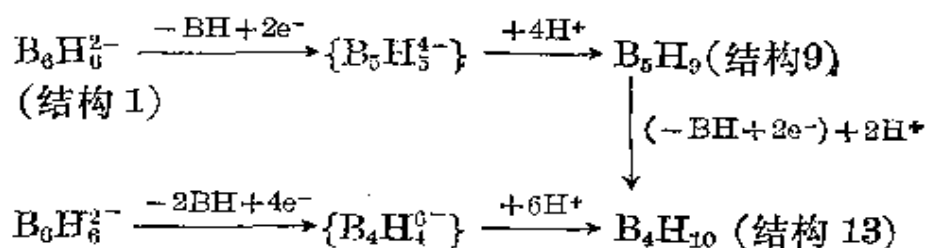
笼形- $B_nH_n^{2-}$ (结构图 1) 中成键的简化分子轨道处理可用下面的专题资料说明。笼形- $B_nH_n^{2-}$ 阴离子的一般特征在于没有 $B-H-B$ 或 BH_2 基, 而且 $4n$ 条硼原子轨道总是作如下分配:

n 条为 n 个 $(B-H_t)$ 成键轨道

$(n+1)$ 条为骨架的成键分子轨道

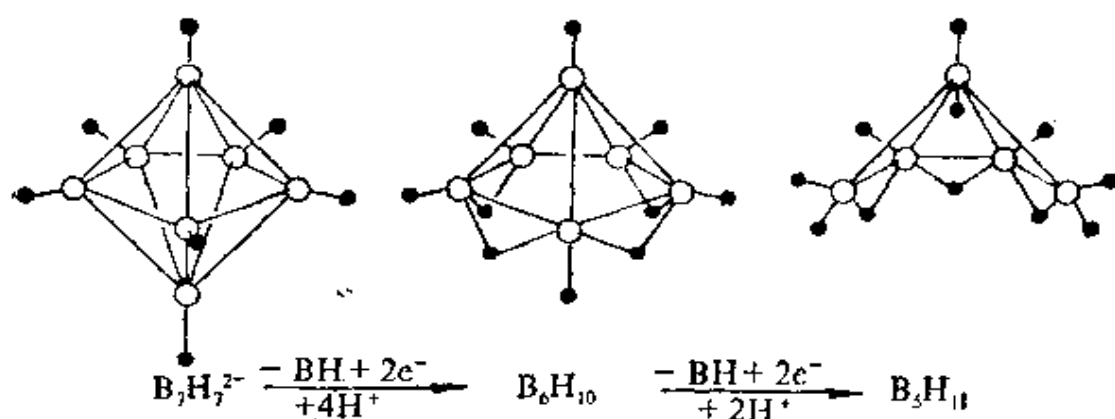
$(2n-1)$ 条为骨架的非键及反键分子轨道

由于每个硼原子将 1 个电子提供给它们的 $B-H_t$ 键, 并将 2 个电子提供给骨架分子轨道, 因此来自 n 个硼原子的 $2n$ 个电子和来自阴离子电荷的 2 个电子恰好充满 $(n+1)$ 条骨架成键分子轨道。此外, 从理论上讲有可能去掉一个 BH_t 基并用 2 个电子代替它, 以补偿由 BH_t 基所提供的分布在分子轨道上的两个电子。通过加入相应数目的质子就可以达到电中性, 这并不改变分子系统的电子数, 因此仍然正好充满所有的成键分子轨道:



这样, 各种各样的笼形、巢形和蛛网形硼烷彼此的结构关系就都变得很清楚了。进一步的例子如下页图示。

这些关系已于 1971 年由 K. Wade 用一套规则确定, 这些规



则不仅在理论解释已知的结构上而且在假设新物种的可能结构上都十分有用¹⁵。现将 Wade 规则的推广形式陈述如下:

笼形硼烷阴离子的化学式为 $B_nH_n^{2-}$, 其中硼原子占据了三角形多面体的全部 n 个角, 该结构需要 $(n+1)$ 对骨架成键电子;

巢形硼烷的化学式为 B_nH_{n+4} , 其中硼原子在具有 $(n+1)$ 个角的多面体的 n 个角上, 它需要 $(n+2)$ 对骨架成键电子;

蛛网形硼烷 B_nH_{n+6} 中硼原子在具有 $(n+2)$ 个角的多面体的 n 个角上, 它需要 $(n+3)$ 对骨架成键电子;

网形硼烷 B_nH_{n+8} 中硼原子在具有 $(n+3)$ 个角的多面体的 n 个角上, 它需要 $(n+4)$ 对骨架成键电子。

这些规则可以很容易地推广到等电子阴离子及碳硼烷 (B^- , O 与 BH 的电子数相等), 还可以推广到金属硼烷 (§ 6.4.5)、金属碳硼烷 (§ 6.6), 甚至金属原子簇本身, 不过由于金属的原子大小、电离能、电负性等方面与硼相差甚远, 这些规则会变得越来越不可靠。

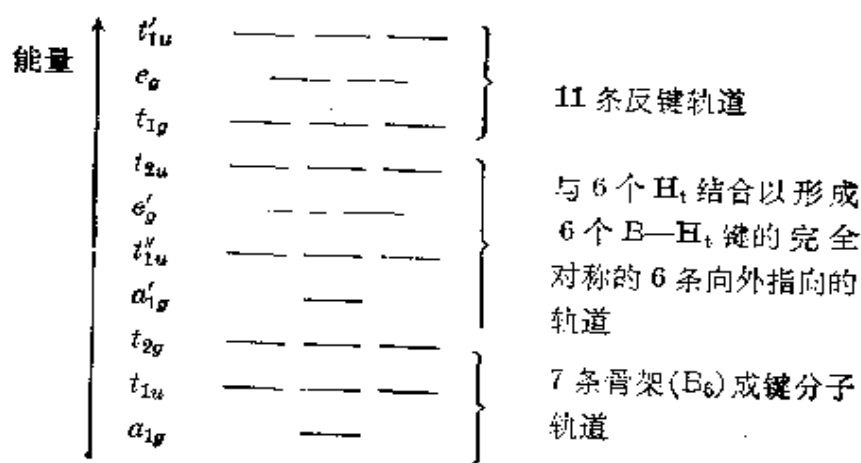
¹⁵ K. Wade, Structural and bonding patterns in cluster chemistry, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18**, 1~66 (1976).

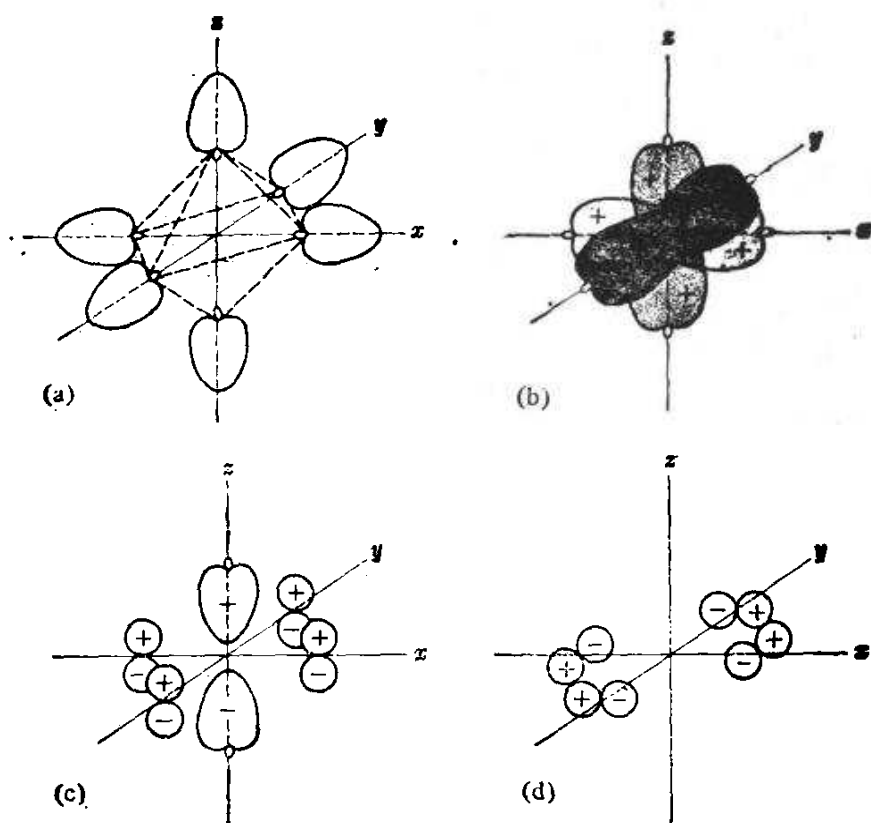
^{15a} C. E. Housecroft and K. Wade, Bond length-based enthalpies for *nido* and *arachno* boranes B_nH_{n+4} and B_nH_{n+6} , *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **15**, 339~42 (1979).

更加精细和完善的计算可以得到硼烷分子中轨道的分布及电子电荷的分配, 还可以预言亲电及亲核进攻的有关位置。一般来说, 最高的电子电荷密度(和亲电进攻最佳位置)在离敞开面最远的顶点硼原子上; 相反, 最低电子电荷密度(和亲核进攻的最佳位置)却在 B—H—B 键的硼原子上。这种彼此关系的一致性, 意味着反应过程中所形成的活化配合物里电子分布必须遵循与基态分子中电子分布的类似顺序。在酸-碱反应形成阴离子过程中, 桥连的氢原子要比端梢的氢原子趋向于有更强的酸性, 并且是最先失去的原子。

笼形 $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ 中成键的分子轨道描述

笼形 $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ (结构 1) 有一个由 6 个硼原子构成的正八面体原子簇, 该原子簇被一个更大的由 6 个径向排列的氢原子构成的八面体所包围。 B_6 原子簇的骨架分子轨道是由硼的 $2s$, $2p_x$, $2p_y$ 和 $2p_z$ 原子轨道组成(LCAO)的。正八面体的对称性表明, 骨架分子轨道使用了沿着笛卡尔坐标轴分布的诸硼原子的 sp 杂化轨道(sp 杂化轨道沿硼原子的径向方向向内、向外伸展), 以及两个与这些 sp 杂化轨道成直角分布(即与硼八面体切向分布)的纯 p 轨道。考虑到对称性, 这些原子轨道组合起来便得到曾经讲过的分子轨道。总之, 6 个硼原子的 24 条原子轨道组合得到 24 条分子轨道, 其中 7 条(即 $n+1$ 条)是成键的骨架分子轨道, 6 条用于形成 B—H_t 键, 而剩余的 11 条为反键轨道。这些轨道的相对能量图解如下:





B_6 八面体上轨道的对称性

[(a) 6条与 6 个 H_t 成 σ 键的向外指向的 sp 杂化轨道 (b) 6 条用于形成 a_{1g} 骨架成键分子轨道的向内指向的 sp 杂化轨道 (c) 一条 t_{1u} 骨架成键分子轨道的分量 (其它两条分子轨道在 yz 和 zx 平面里); (d) 一条 t_{2g} 骨架成键分子轨道的分量 (其它两条分子轨道在 yz 和 zx 平面里)。]

这些图还说明何以没有电中性的笼形硼烷 B_nH_{n+2} , 原因在于 $B_nH_n^3$ 的两个阴离子电荷有效地定位在指向里边的能量低的 a_{1g} 轨道上, 这条轨道与原子簇外边 (如 B_6 八面体的边或面的上方) 的氢原子轨道不重叠。若另外 6 个 B_6 取代 6 个 H_t 后便构成六硼化物 MB_6 的基本三维骨架 (§ 6.3.3, 图 6.11), 这如同 CH_4 中取代了 4 个 H_t 后便构成金刚石的晶格一样。

随着局部的改进, 这些图还用于描述等电子物质 [如笼形 $-CB_5H_6^-$, 1, 2-笼形 $C_2B_4H_6$, 1, 6-笼形 $C_2B_4H_6$ 等 (§ 6.5)] 的成键。同样, 对于所有的笼形 $B_nH_n^3$ ($n=6\sim 12$) 来说, 尽管情况更复杂些, 但都可以得到这种图形。它们的共同特征是具有一条能量低的 a_{1g} 轨道和 n 条别的骨架成键分子轨道, 因此在每种情况下都需要 $(n+1)$ 对电子去填满这些轨道, 就象 Wade 规则 (§ 6.4.2) 所指出的那样。分子轨道理论的一大成功在于 1954~1955 年由

H. C. Longuet-Higgins 预言了 $B_6H_8^{2-}$ 和 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 的存在¹², 10 年之后首次合成了 $B_6H_8^{2-}$, 大约 5 年之后, 又报道了 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 和 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 的 (偶然) 制成^{13, 14}。

6.4.3 硼烷的性质

硼烷是无色的、抗磁性的、热稳性中等到低等的分子化合物。低级硼烷在室温下为气体, 但随着分子量增加, 它们变成挥发性的液体或固体 (表 6.2); 沸点接近于分子量相近的碳氢化物。硼烷的生成都是吸热的, 其生成吉布斯自由能 ΔG_f° 也为正值, 其热力学不稳定性起因于单质硼和单质氢 H_2 中原子间的键特别强, 并不是 B—H 键原本就弱 (在这一点上, 硼烷类似于碳氢化物)。因此, 估计硼烷中典型的键能是: B—H₂ 为 380, B—H—B 为 440,

表 6.2 某些硼烷的性质

巢形硼烷				蛛网形硼烷			
化合物	熔点/°C	沸点/°C	$\Delta H_f/kJ \cdot mol^{-1}$	化合物	熔点/°C	沸点/°C	$\Delta H_f/kJ \cdot mol^{-1}$
B_2H_6	-164.9	-92.6	36	B_3H_{10}	-120	18	58
B_5H_9	-46.8	60.0	54	B_5H_{11}	-122	65	67 或 99
B_6H_{10}	-62.3	108	71	B_6H_{12}	-82.3	约 85 (外推值)	111
B_6H_{12}	-35 以上	分解	—	B_8H_{14}	-30 以上	分解	
$B_{10}H_{14}$	99.5	213	32	n- B_9H_{15}	2.6	28	
						(107Pa)	

¹² H.C. Longuet-Higgins and M. de V. Roberts, The electronic structure of an icosahedron of boron atoms, *Proc. R. Soc. A.* **230**, 110~19 (1955); see also idem *ibid.* A, **224**, 936~47 (1954).

¹³ J.L. Boone, Isolation of the hexahydroclovohexaborate(2-) anion, $B_6H_8^{2-}$, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5036 (1964).

¹⁴ M.F. Hawthorne and A. R. Pittocbelli, The reactions of bis(acetonitrile)-pencaborane with amines, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 5519 (and also 5833~4) (1959); and The isolation of the icosahedral $B_{12}H_{12}^{2-}$ ion, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3228~9 (1960).

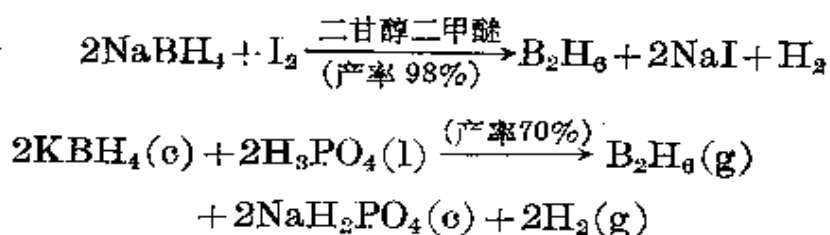
B—B为 330, B—B—B 为 380 kJ·mol⁻¹, 与此相比, H₂ 的键能为 436 kJ·mol⁻¹, 晶体硼的原子化热为每 mol B 原子 555 kJ (即每 mol 2B 原子为 1110 kJ)。也可以应用另一套自洽的键焓^{15a}。

硼烷极其活泼, 有几种硼烷能在空气中自燃。蛛网形硼烷比巢形硼烷更趋活泼 (且对热分解更不稳定), 同时反应活性还随分子量的增加而减小。笼形硼烷阴离子特别稳定, 其一般的化学性质已经使人联想到“三维芳香性”这个术语。

硼氢化物是用途极广的化学试剂。对其多种多样的化学反应进行一般性地分类讨论, 显得过于麻烦。我们将用三种研究得最多的硼烷 B₂H₆, B₅H₉ 及 B₁₀H₁₄ 的化学反应作典型例子, 来说明硼烷的性质。几乎所有硼烷通过皮肤渗透或吸入时都是剧毒的, 然而, 用相对比较低级的保护措施就可以安全而方便地操作它。

6.4.4 乙硼烷 (B₂H₆) 的化学

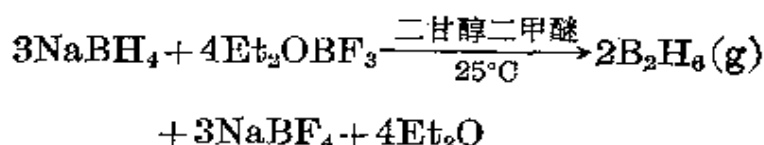
乙硼烷占有特殊的地位, 因为别的硼烷全都是由它制备的 (直接或间接), 在整个化学中, 它也是研究得最多及在合成上最有用的试剂之一^{1,16}。少量的 B₂H₆ 气体可以很方便地由 I₂ 与 NaBH₄ 在二甘醇二甲醚 [(MeOCH₂CH₂)₂O] 中反应, 或者由固体四氢硼酸盐与无水酸反应来制备:



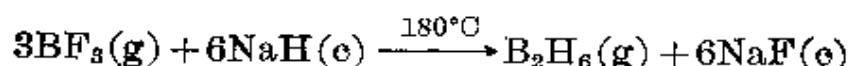
当我们将 B₂H₆ 作为反应的中间体时, 就无需将它分离或提纯, 最

¹⁶ L.H. Long, Chap. 22 in *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. Vol. 5, Supplement 2, Part 2, pp. 52~162, Longmans, London, 1931.

好的办法是在聚醚(如二甘醇二甲醚)中将 Et_2OBF_3 加到 NaBH_4 中来制备 B_2H_6 :



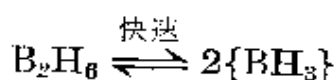
就工业规模来说, 可以在 180°C 下直接用 NaH 还原 BF_3 气体来生产, 产品应分离出来以防止接着发生的热分解:



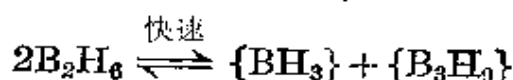
在这些反应中必须小心谨慎, 因为 B_2H_6 可以自燃, 每单位重量 B_2H_6 燃料的燃烧热要比除 H_2 , BeH_2 和 $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ 以外的任何其它物质都高:



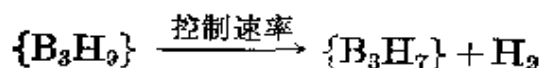
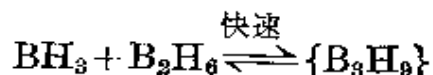
在温度为 100°C 以上的密闭容器中, B_2H_6 的热分解极其复杂, 其起始步骤是单分子的分解平衡还是双分子歧化反应尚没有统一的看法:



或

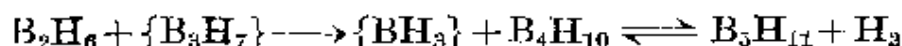


(括号{ }里的是瞬时存在的不稳定的反应中间物)。据此, 有一种看法认为, $\{\text{BH}_3\}$ 迅速地与 B_2H_6 反应而得到 $\{\text{B}_3\text{H}_9\}$, 正是这种物种, 不管它是如何形成的, 在速率控制步骤中的分解是较慢的。这就解释了所观察到的与 B_2H_6 浓度对应的反应级数为 1.5:



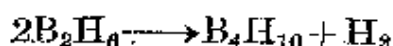
形成的第一种稳定中间物是 B_4H_{10} , 随后是 B_5H_{11} :

¹⁷ T. P. Fehlner, Gas phase reactions of borane, BH_3 , Chap. 4 in ref. 7, pp. 175~96.

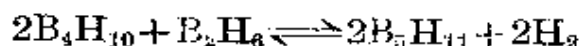


经过一系列的复杂步骤而得到 B_5H_{11} , B_6H_{10} , B_6H_{12} 和更高级的硼烷(最高到 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, 作为最稳定的最终产物), 同时还有聚合物 BH_x 及痕量的二十硼烷 $\text{B}_{20}\text{H}_{26}$ 。

仔细地控制温度、压力和反应时间, 可以使各种中间体硼烷的产量达到最高的数值。例如, B_4H_{10} 最好是在 25°C 加压的情况下将 B_2H_6 储存 10 天来制取, 可以得到 15% 的产率并按下列总反应定量地转化:



而 B_5H_{11} 则能以 70% 的产率由 B_2H_6 与 B_4H_{10} 在仔细计算好尺寸的热的/冷的反应器中于 $+120^\circ\text{C}/-30^\circ\text{C}$ 下反应来制取:

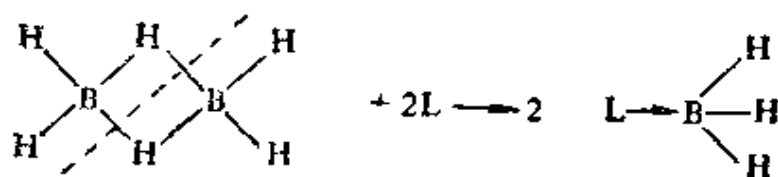


(近来已设计出一种高产率地合成这样一些不同硼烷的方法, 它是用 BBR_3 及其它 Lewis 酸从硼烷阴离子中去掉氢阴离子^{17a}。)

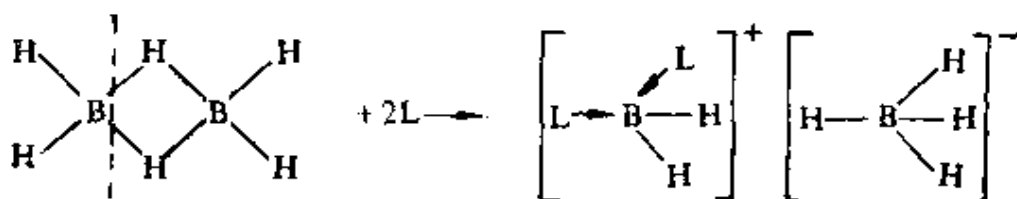
制备 B_5H_{11} 是使 1:5 的 B_2H_6 与 H_2 的混合物在低于大气压力的情况下, 通过一个 250°C 的加热炉, 停留时间为 3 s (或在 225°C 时停留 15 s), 其产率为 70%, 转化率为 30%。另一种制备 B_5H_{11} 的方法是 B_2H_6 在一个 $180^\circ\text{C}/-80^\circ\text{C}$ 的热冷反应器中经过 2.5 d 的热分解。

B_2H_6 的桥键很容易断开, 甚至通过很弱的配位体就可以得到对称的或不对称的裂解产物:

^{17a} M. A. Toft, J. B. Leach, F. L. Himpsl, and S. G. Shore, New, systematic syntheses of boron hydrides via hydride ion abstraction reactions: Preparation of B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_{11} , and $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, *Inorg. Chem.* **21**, 1952~57 (1982).

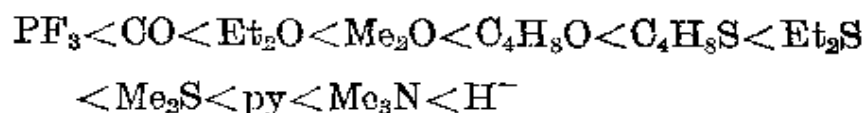


对称裂解(均裂)



不对称裂解(异裂)

控制这些反应过程的因素尚未完全搞清楚,但是空间效应肯定起某种作用¹⁸,如用 NH_3 , MeNH_2 和 Me_2NH 得到的是不对称裂解的产物,而用 Me_3N 得到的是对称裂解的产物 Me_3NBH_3 。对称裂解是更普遍的模式,而且热化学及光谱学的资料表明, LBH_3 的加合稳定性有如下次序:



硫化物加合物的相对稳定性较大,而且还知道许多含有 N, P, O, S 等电子给予体原子的其它配合物。配位体 H^- 是个特殊情况,因为它得到的是对称的四面体形离子 BH_4^- (与 CH_4 是等电子体)。 BH_4^- 离子本身是一种少有的单齿、双齿或三齿配体,现以 BH_4^- 的配合物说明于图 6.15 中。

在溶液里,这类结构的 H_λ 和 H_μ 之间通常会迅速的相互交换,所有的氢原子在核磁共振时标上出现在同一位置。实际上,这种流变性质于 1955 年在 3-双齿配合物 $[\text{Al}(\eta\text{-BH}_4)_3]$ 上首次观测

¹⁸ S. G. Shore, *Nido-and arachno-boron hydrides*, Chap. 3 in ref. 7, pp 79 ~ 174.

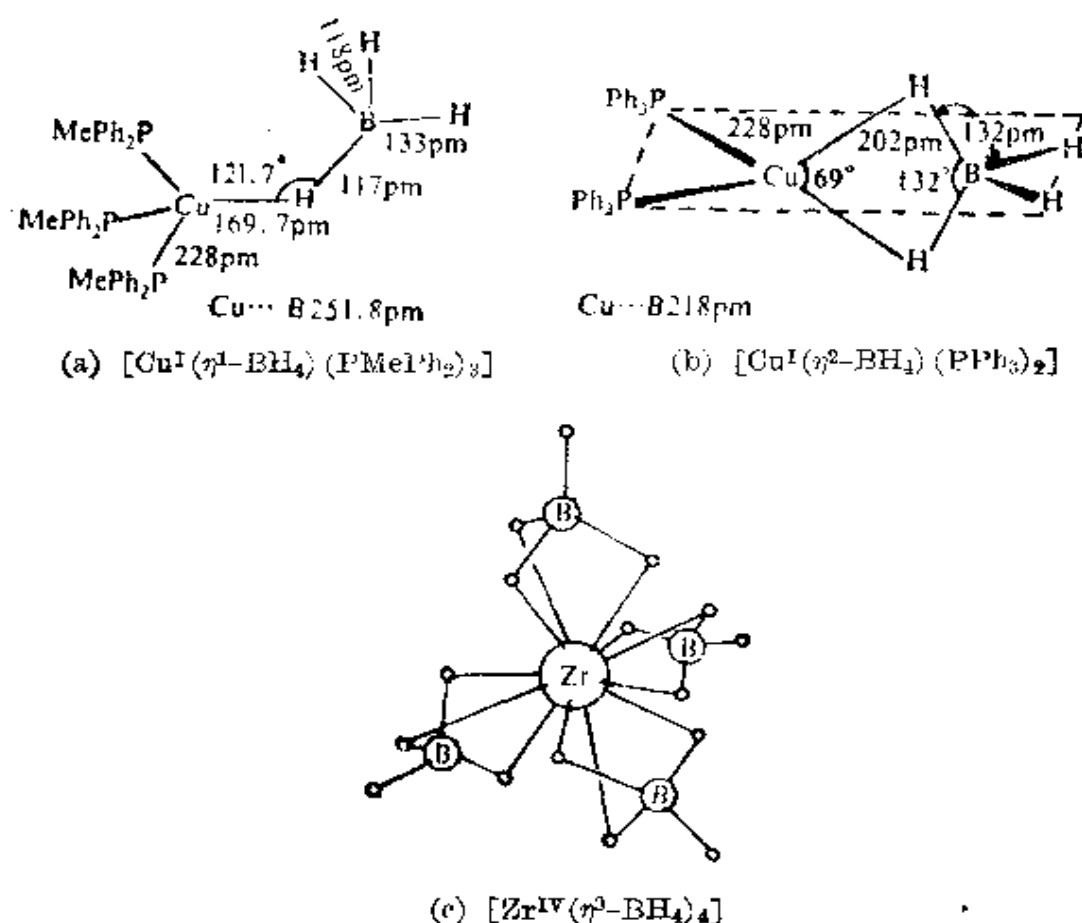


图 6.15 BH_4^- 作为单齿、双齿及三齿配体的例子

[请注意: 在溶液中配合物 (a) 里的 BH_4^- 原子团变成双齿配体, 同时去掉一个膦配体。 BH_4^- 作为三齿配体的另一个例子是 12-配位的单体配合物 $\text{M}(\text{BH}_4)_4$ ($\text{M}=\text{Hf}, \text{Np}, \text{Pu}$), 而多聚配合物 $\text{M}(\text{BH}_4)_4$ ($\text{M}=\text{Th}, \text{Pa}, \text{U}$) 则以 14-配位的金属原子为特征, 其中金属原子 M 被两个 $\eta^3\text{-BH}_4^-$ 和四个桥连的 $\eta^2\text{-BH}_4^-$ 所包围¹⁹。]

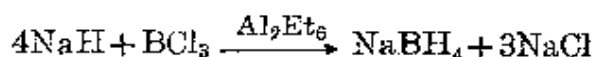
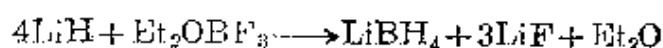
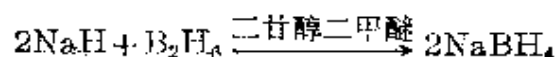
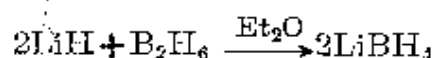
到^{18a}, 人们日益认为这种性质在许多无机和金属有机系统里都能发生。四氢硼酸盐的性质及其在合成上的应用概括在下面的专题资料中。

^{18a} R.A. Ogg and J. D. Ray, Nuclear magnetic resonance spectrum and molecular structure of aluminium borohydride, *Disc. Faraday Soc.* **19**, 239~46 (1955).

¹⁹ R.H. Banks, N. M. Edelstein, B. Spencer, D. H. Templeton, and A. Zalkin, Volatility and molecular structure of neptunium(IV) borohydride. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 620~3 (1980), 及其参考文献。

四氢硼酸盐 $M(BH_4)_x$ ^{1,20}

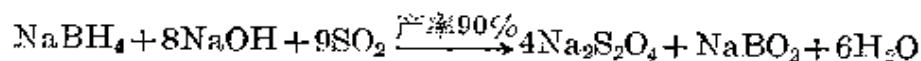
1940年首次报导了四氢硼酸盐($M=Li, Be, Al$), 此后它们一直广泛地用作万能亲核还原剂(它进攻电子密度低的中心。与此对照, 象 B_2H_6 和 $LiBH_4$ 那样的亲电试剂则进攻含电子密度高的中心)。其中最稳定的是碱金属的衍生物 MBH_4 : $LiBH_4$ 在约 $380^\circ C$ 以上才分解, 其它的碱金属($M=Na \sim Cs$)的四氢硼酸盐约到 $600^\circ C$ 还是稳定的。 MBH_4 很容易溶于水及许多其它配位溶剂如液氨、胺、醚($LiBH_4$)和聚醚($NaBH_4$)中。室温下, 它们都能由 MH 与 B_2H_6 或 BX_3 直接反应制得, 不过溶剂的选择常是关键, 例如,



MBH_4 与电负性元素的反应也常常关键性地取决于溶剂、反应温度及反应物的化学配比。例如, 在 $-50^\circ C$, Et_2O 存在时, $LiBH_4$ 与 S 反应得到 $Li[BH_3SH]$, 而在室温下的主要产物为 Li_2S , $Li[B_3S_2H_6]$ 和 H_2 ; 在 $200^\circ C$ 没有溶剂时, $LiBH_4$ 与 S 反应得到 $LiBS_2$ 和 H_2 或 H_2S (取决于 S 是否过量)。同样, 室温下 MBH_4 与 I_2 在环己烷中反应得到 BI_3 , HI 和 MI , 而在二甘醇二甲醚中则定量地生成 B_2H_6 (§ 6.4.4)。

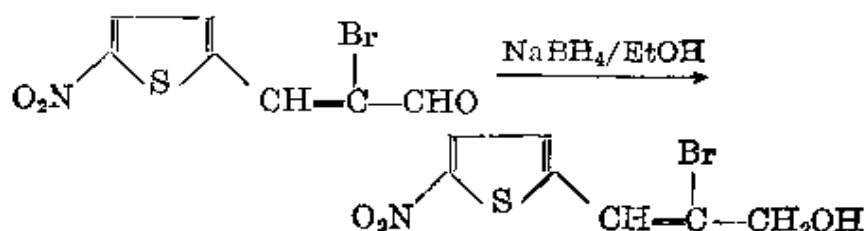
BH_4^- 与卤化物反应时, 产物取决于元素的电正性。电正性较强的元素的卤化物力图生成对应的 $M(BH_4)_x$, 如 $M=Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Ga, Tl$, 镧系元素, Ti, Zr, Hf 和 U^{IV} 。电正性较弱的元素的卤化物则倾向于生成氢化物或氢配合物, 这是因为 BH_4^- 的衍生物或者不稳定或者不存在。因此, 用 $SiCl_4$ 就得到 SiH_4 ; 用 PCl_3 和 PCl_5 就得到 PH_3 ; 用 Ph_2AsCl 就得到 Ph_2AsH ; 用 $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Cl]$ 就得到 $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2H]$, 等等。

一个特别重要的反应(也是就地漂白木浆的 BOROL 工艺中有明显商业价值的反应之一)是由 SO_2 生产连二亚硫酸盐 $S_2O_4^{2-}$:

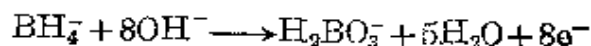


²⁰ B.D. James and M. G. H. Wallbridge, Metal tetrahydroborates, *Prog. Inorg. Chem.* 11, 97~231 (1970). 这是一篇有 616 种参考文献的评论。

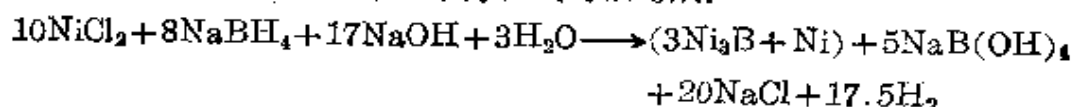
在与有机化合物反应时, LiBH_4 是比 NaBH_4 更强(但选择性较小)的还原剂, 例如用它将酯还原成醇。 NaBH_4 在适度条件下还原酮、酸性卤化物和醛, 但保留其它的功能团(如 $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, 酮)不被还原; 它可以做成醇、醚、二甲亚砜、甚至碱水($\text{pH} > 10$)的溶液使用。其选择性的经典例子也许如下所示, 此时醛基以很高的产率加氢, 而丝毫不破坏硝基、溴原子、烯键或噻吩环:



工业上对 LiBH_4 , 特别是对 NaBH_4 感兴趣²¹, 不仅在于它们用作有机官能团的万能还原剂及它们在漂白木浆中的应用, 而且还由于它们在金属的无电电镀(化学镀)中的应用。这方面传统上不是使用次磷酸钠 NaH_2PO_2 就是使用甲醛(如在玻璃镀银方面), 但在 60 年代初期就在工业规模生产中使用了 NaBH_4 , 特别是在金属或非金属底物材料上镀镍, 借此得到耐腐蚀的坚硬保护层。而且 NaBH_4 对于塑料的金属化预处理以利于进一步电镀, 或对于电子仪器接触器的喷镀也十分有用。无论底物的几何形状多么复杂, 化学镀均可以获得与几何形状无关的、厚度均匀的镀层。在所用的条件($\text{pH} = 14$)下, 标准还原电势为 $\varphi^\circ = -1.24\text{V}$:



这个数值在 $\text{H}_2\text{PO}_3^-/\text{HPO}_3^{2-}$ 的 -1.57V 与 $\text{HCHO}/\text{HCO}_2^-$ 的 -1.11V 之间。与此对照, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$ 为 -0.72V , Ni^{2+}/Ni 为 -0.25V 。实际上发现, 镀层重量的约 5% 是硼, 整个方程式可以写成:

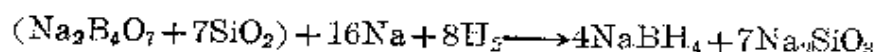


由此可见, 1 kg 的 NaBH_4 可以沉积出约 2.2 kg 的“ Ni_{10}B ”, 这足以在 10.7m^2 面积上形成 $25\mu\text{m}$ 厚的镀层。

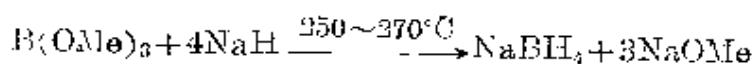
现在, NaBH_4 的世界产量每年接近 2000 吨, 但是只在最近才达到了这

²¹ R. Wade, Sodium borohydride and its derivatives, in R. Thompson (ed.), *Speciality Inorganic Chemistry*, Royal Soc. Chem., London, 1981, pp. 25~58; see also 74-page trade catalogue on “Sodium Borohydride, Thiokol/Ventron Division”, Danvers, Ma, 1979.

样的规模。这种化合物是1942年由H. I. Schlesinger和H. C. Brown在芝加哥大学研究铀的挥发性化合物如 $U(BH_4)_4$ 期间发现的,但是由于对战争时期研究工作的保密等级降低缓慢,所以迟至1953年才发表。在50年代中期,美国高能燃料计划期间, $NaBH_4$ 的商业产量才达到首次高峰。目前在生产规模上出现回升是最近15年的事。对大规模生产来说,用上述实验室合成方法显然不合适。60年代早期,Bayer提出较好的工业过程是在 $450\sim 500^\circ C$ 及中等压力下用硼砂(或钠硼解石)、石英、Na与 H_2 相互作用的硼硅酸盐法:

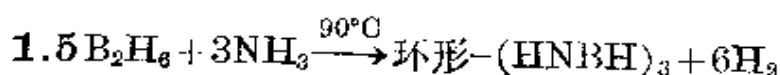
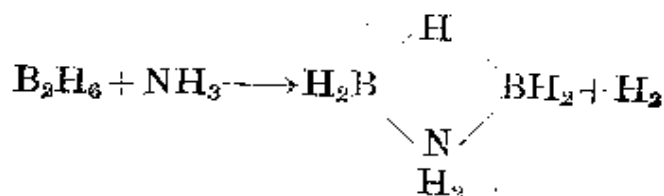
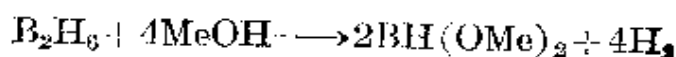
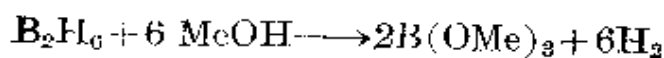
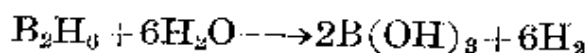
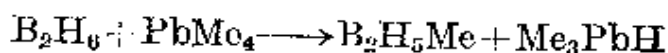
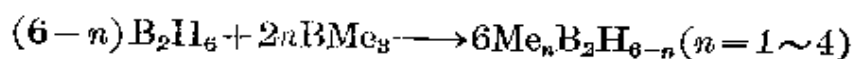
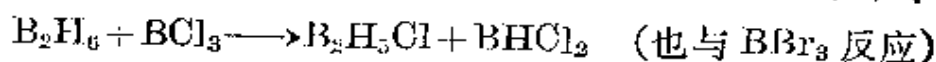
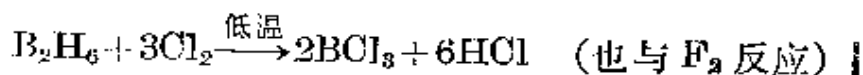
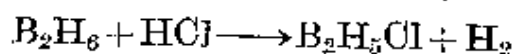


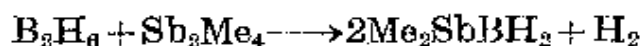
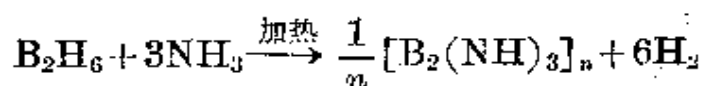
所得到的混合物用液氮加压萃取,通过蒸发获得的产品是纯度为98%的粉末(或小颗粒)。另一种方法是:



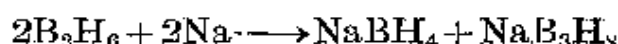
所得到的混合物用水水解,并用 $PtNH_2$ 萃取水溶液相。

除了热分解及裂解反应外, B_2H_6 还发生种类繁多的取代、再分配及溶剂化反应,其中代表性的反应如下:

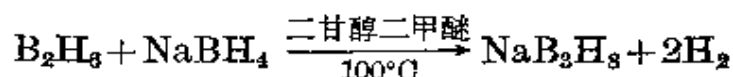




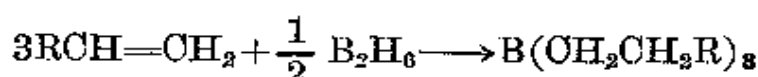
乙硼烷与金属 (如 Na, K, Ca) 或其混合物反应缓慢 (反应时间在几天以上), 醚存在时反应比较迅速:



用这种方法制备的 B_3H_8^- 是首次得到的多硼烷阴离子 (1955 年), 现在可以由下列反应较方便地制取:



1956 年 H. O. Brown 和 B. O. Subba Rao 发现, 室温下在醚溶剂中非常容易将 B_2H_6 加成到烯和炔上:



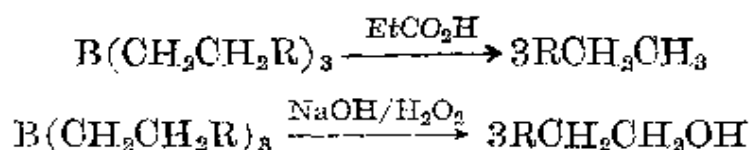
这种现在称之为硼氢化的反应开辟了有机硼烷定量制备的途径, 从而表明了它们的明显合成效用^{22, 23}。正由于 H. O. Brown (普杜大学) 在这一领域的进展, 1979 年授予他诺贝尔化学奖。硼氢化是一种局部特有的作用, 硼优先连接在取代最少的碳原子上 (反 Markovnikov 规则)。这很容易通过电子因素和键的相对极性 (§ 6.2.3) 找到解释, 空间因素也起着同样的作用。这种加成是立体顺式定向合成。

通过无水羧酸回流加热, 可以使得到的有机硼烷发生质子化作用, 产生与原始烯烃相对应的烷烃, 而用碱性的过氧化氢氧化水

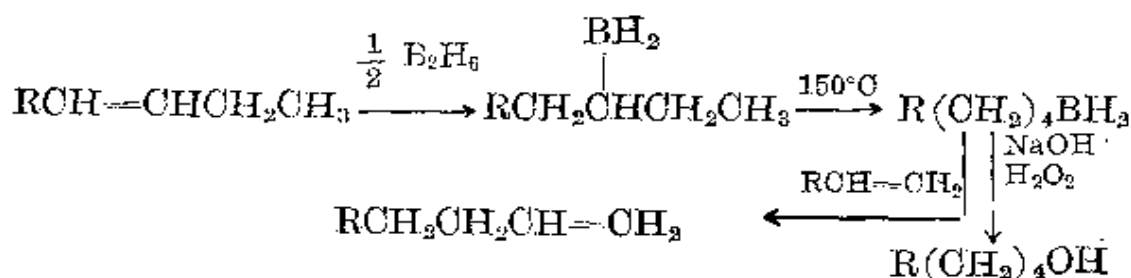
²² H. O. Brown, *Organic Syntheses via Boranes*, Wiley, New York, 1975, 283 pp. *Boranes in Organic Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1972, 462 pp.

²³ D. J. Pasio, *Solution reactions of borane and substituted boranes*, Chap. 5 in ref. 7, pp. 197~222.

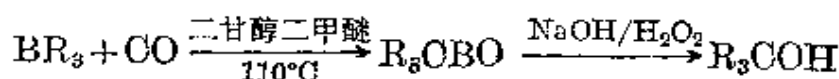
解则产生相应的伯醇:



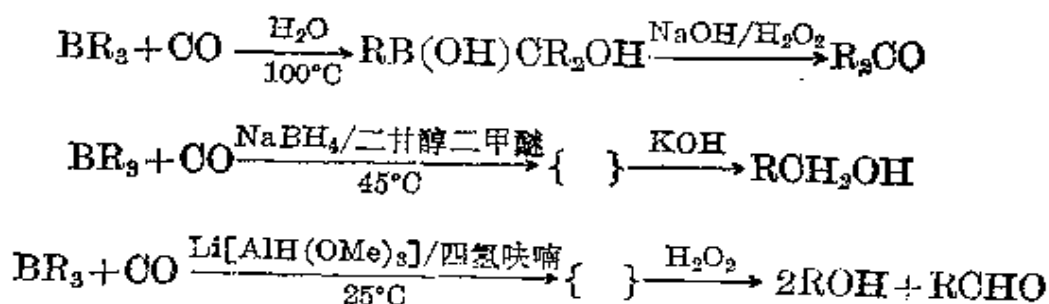
内部双键的烯烃可以受热异构成末端的有机硼烷, 从而成为末端双键的烯烃(通过置换)或成为伯醇:



而叔醇则可以通过烷基转移给 CO 来制备:

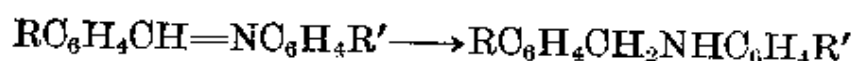
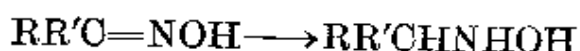
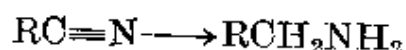


如果反应在水存在而不是二甘醇二甲醚存在的条件下进行, 则得到的是链长为 $(2n+1)$ 个碳原子的酮; 如果存在含其它物质的溶剂, 则产生有 $(n+1)$ 个碳原子的伯醇或醛:



还可以加入大量的其它官能团, 例如, 通过 $\text{B}(\text{CH}_2\text{R})_3$ 的铬酸氧化而加入羧酸 RCO_2H ; 通过 BR_3 与碱性 AgNO_3 反应而加入链式烷烃 $\text{R}-\text{R}$; 通过 BR_3 分别与 Et_2NCl , Br_2/OH^- , I_2/OH^- 反应而加入卤代烷 RCl , RBr 和 RI ; 利用 NH_2Cl 或氨基磺酸 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 而加入伯胺 RNH_2 ; 利用 $\text{R}'\text{N}_3$ 而加入仲胺 RNHR' , 等等。

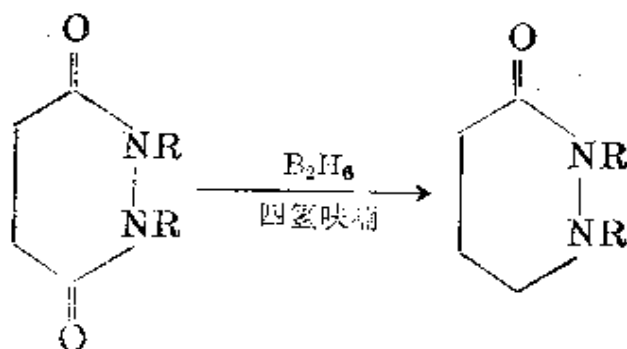
乙硼烷是一种亲电还原试剂，它优先进攻分子中电子密度高的位置(参照亲核试剂 BH_4^-)。其还原作用可以在断键或不断键的情况下或通过去掉氧而发生。前一类型反应的例子是在上一段里提到过的烯和炔还原成烷。在这种有极性的双键或叁键的情况下，硼烷基 BH_2 一般是加到带电子较多的原子上，即加到羰基的氧原子上和 $\text{C}=\text{N}$ 及 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的氮原子上。因此，在质子解之后，醛产生伯醇，而酮则产生仲醇，然而在 BF_3 存在时， >C=O 可被完全还原成 >CH_2 。同样，腈被还原成胺，脞被还原成 *N*-烷基羟胺，而 Schiff 碱则被还原成仲胺：

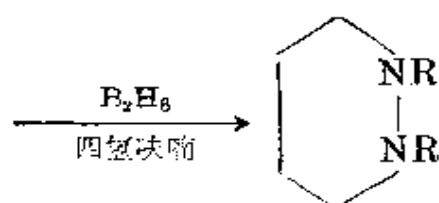


象环丙烷及环氧化物中的张力环很容易发生还原裂解一样，缩醛(或缩酮)也被还原裂解产生醚和醇：



有氢原子或没有氢原子加到分子上时，均可去掉氧原子。因此，脞的氧化物得到的是脞，吡啶-*N*-氧化物在没有氢原子加成时得到的是吡啶，而芳香族的亚硝基化合物被还原成胺，环状二酮则可以通过 >CH_2 取代 >C=O 而依次被还原。例如，





幸运的是,无张力的环醚(如四氢呋喃)除了在十分强制的条件下,一般不发生还原裂解。

6.4.5 巢形戊硼烷(B_5H_9)的化学

戊硼烷(9)是无色的挥发性液体,沸点为 60.0°C , 对热稳定,但化学性质十分活泼,而且在空气中自燃。它的结构基本上是硼原子构成的四方锥,每个硼原子还带有一个端梢氢原子,在四方锥底面周围还有4个桥连的氢原子[图 6.16(a)]。计算表明 (§ 6.4.2), B(1)比底部的硼具有稍高的电子密度, H_μ 比 H_t 具有稍多的正电。通过亲电取代(如用 RX 或烯发生卤代或 Friedel-Crafts 烷基化)可以很容易制备顶点氢被取代的衍生物 $1-\text{XB}_5\text{H}_8$, 而用胺或醚诱发亲核反应时,便产生底部氢被取代的衍生物 $2-\text{XB}_5\text{H}_8$, 或者有 Lewis 碱(如六亚甲基四胺)或乙醚存在时, $1-\text{XB}_5\text{H}_8$ 的异构也产生底部取代的衍生物 $2-\text{XB}_5\text{H}_8$:

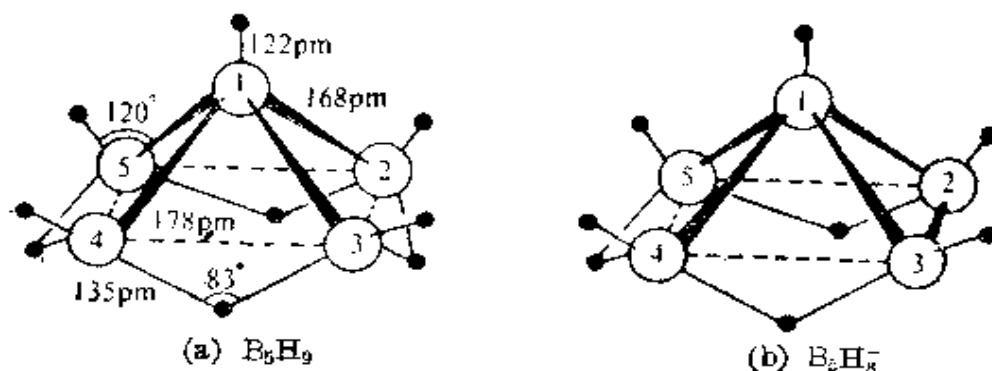
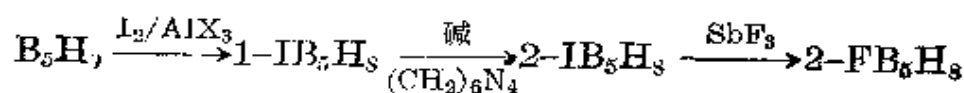
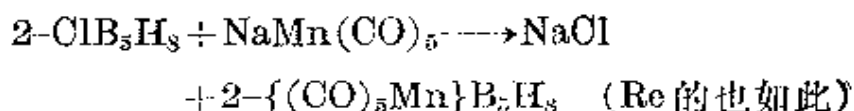


图 6.16

[(a) B_5H_9 的分子结构、大小及编码示意图 (b) B_5H_8^- 的结构: 这种阴离子是流变的, 即 4 个底部硼(和 3 个桥连氢)在核磁共振时标上是相同的]

通过复分解可以得到更多的衍生物, 例如,



B_5H_9 与 Lewis 碱(电子对授体)反应形成加合物, 其中某些加合物已被确认属于新系列的网形硼烷衍生物 B_nH_{n+8} (§ 6.4)。所以与 PMe_3 反应得到的是加合物 $[\text{B}_5\text{H}_9(\text{PMe}_3)_2]$, 它在形式上类似于 $[\text{B}_5\text{H}_{11}]^{2-}$ 及(未知的)硼烷 B_5H_{13} 。 $[\text{B}_5\text{H}_9(\text{PMe}_3)_2]$ 具有十分敞开的结构, 其形状是一个扁的棱锥体[图 6.17(a)], 配体连在 1 和 2 的位置上, 氢原子要发生较大的重排。整合的膦配体如 $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ 和 $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2$ 的加合物具有类似的结构, 但是 $[\text{B}_5\text{H}_9(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ 要发生较剧烈的变形[图 6.17(b)]²⁴。其中配体与单个的硼原子 B(2) 整合, 而 B(2) 则通过与顶点 B(1) 的单键与分子的其余部分连接。用 NH_3 作配体时(在 -78°C), 通过

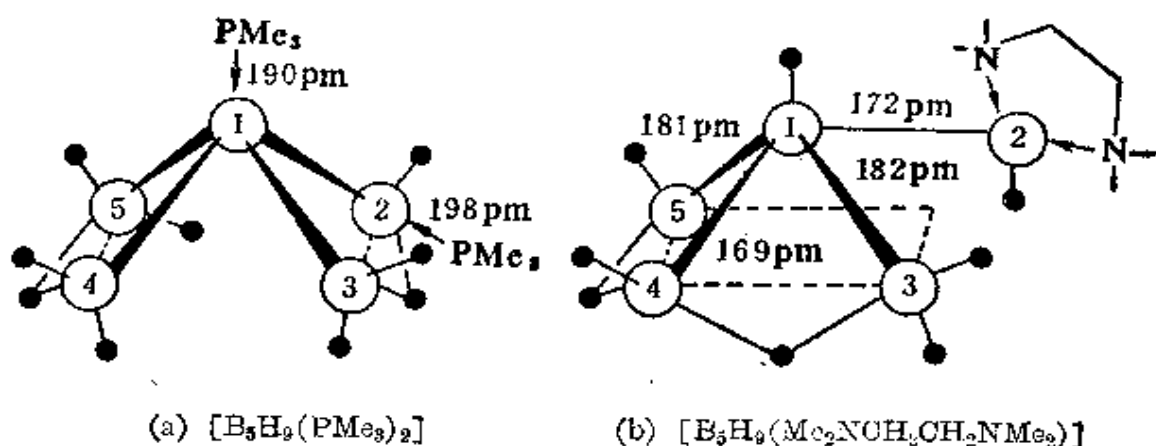
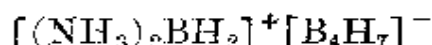


图 6.17 网形硼烷衍生物的结构

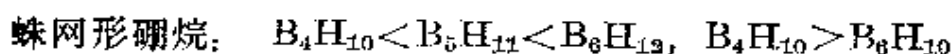
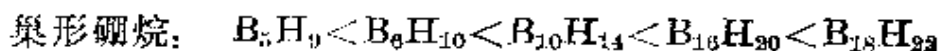
[(a) $[\text{B}_5\text{H}_9(\text{PMe}_3)_2]$ 中 B(1)—B(2) 及 B(2)—B(3) 的距离与 B_5H_9 的一样, 但 B(3)⋯B(4) 的距离为 295 pm(与此对照, B_5H_{11} 中 B⋯B 距离为 297 pm) (b) $[\text{B}_5\text{H}_9(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ 中 B(2)⋯B(3) 及 B(2)⋯B(5) 的距离分别为 273 和 272 pm]

²⁴ N.W. Alcock, H. M. Colquhoun, G. Haran, J. F. Sawyer, and M. G. H. Wallbridge, Isomeric *hypho*-borane structures B_5H_9 , $\text{L}[\text{L}=(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2, (\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2, \text{and } (\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2]$, *JCS Chem. Comm.* 1977, 368~70; *JCS Dalton* 1982, 2243~55.

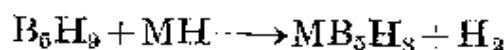
“不对称裂解”完全分割出 1 个硼原子就得到:



B_5H_9 也作为一种弱的 Brønsted 酸与其它硼烷及硼烷阴离子发生质子争夺反应, 现已确定其酸性随硼烷原子簇的体积增大而增强, 而且蛛网形硼烷要比巢形硼烷的酸性强:



据此, 只要使用足够强的碱(如烷基锂或碱金属氢化物), B_5H_9 便可以在低温下通过失去 H_μ 而脱质子成为 B_5H_8^- [图 1.16(b)]:



然后, B_5H_9 的桥式取代衍生物便可以通过 MB_5H_8 与含氯的化合物(如 R_2PCl , Me_3SiCl , Me_3GeCl , 甚至 Me_2BCl)反应得到。在这些化合物中, 两个硼原子与相应的 P, Si, Ge, 或 B 之间的 3-中心键代替了原来的 3-中心 $\text{B}-\text{H}_\mu-\text{B}$ 键。许多金属卤化物的配合物也能发生类似反应, 其产物可以看作是加合物, 在这些加合物中, B_5H_8^- 阴离子在形式上是通过一个 3-中心 $\text{B}-\text{M}-\text{B}$ 键起着 2-电子配体的作用^{25, 26}。因此, 通过 KB_5H_8 与 $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ 的低温反应很容易生成 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{B}_5\text{H}_8)(\text{PPh}_3)_2]$ (图 6.18), 而且对于后面的过渡元素来说, 已经制成许多类似的 16-电子配合物, 如 $[\text{Cd}(\text{B}_5\text{H}_8)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Ag}(\text{B}_5\text{H}_8)(\text{PPh}_3)_2]$ 及 $[\text{M}^{\text{II}}(\text{B}_5\text{H}_8)\text{XL}_2]$, 这里 $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{L}_2 =$ 二膦或相应的配体。相反, 通过 Ir 的氧化插入及随之发生的原子簇膨胀, KB_5H_8 与 $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 反应就得到 $[(\text{IrB}_5\text{H}_8)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, 尽管后者的化学式表面上类似于前者, 但它却具有铱-巢形己硼烷的结

²⁵ N. N. Greenwood and I. M. Ward, Metalloboranes and metal boron bonding, *Chem. Soc. Revs.* **3**, 231~71 (1974).

²⁶ N. N. Greenwood, The synthesis, structure, and chemical reactions of metalloboranes, *Pure Appl. Chem.* **49**, 791~802 (1977).

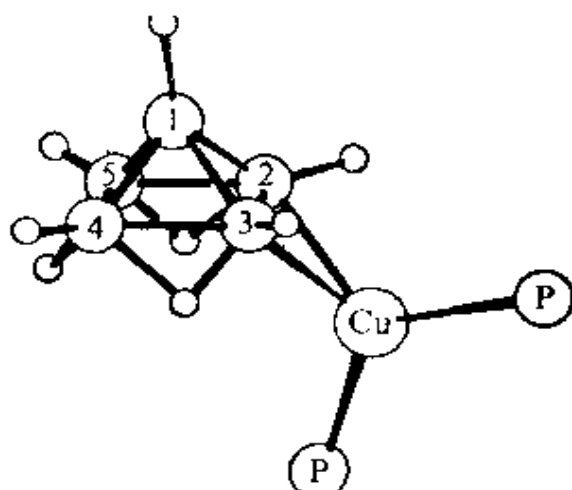


图 6.18 $[\text{Cu}(\text{B}_5\text{H}_8)(\text{PPh}_3)_2]$

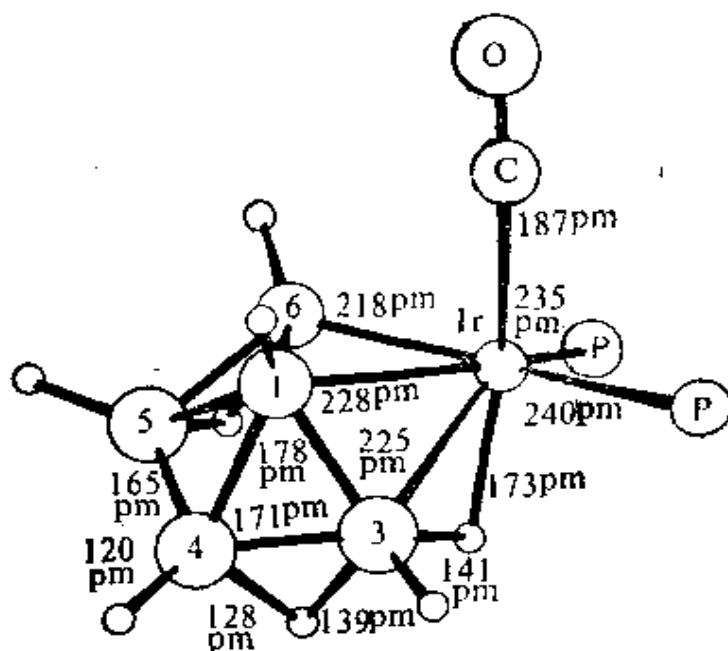


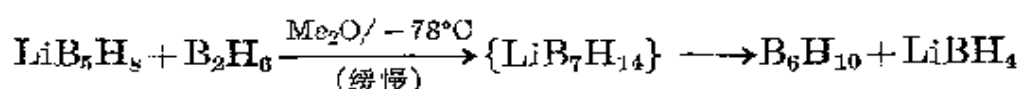
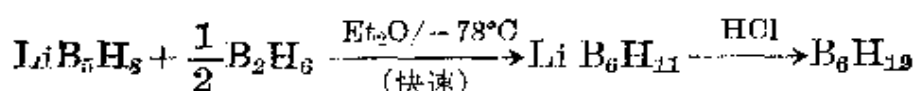
图 6.19 $[(\text{IrB}_5\text{H}_8)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ 的结构

【图中为了显示铱原子及金属硼烷原子簇的结构而省略了苯基】

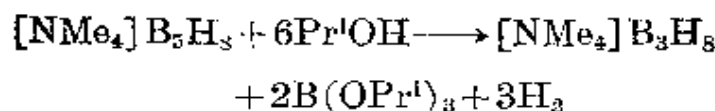
构(图 6.19)。²⁷ 这样, $\{\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\}$ 部分就代替了 B_6H_{10} (结构 10) 底部的 BH_tH_μ 单元。

原子簇膨胀反应及原子簇降解反应是许多多面体硼烷的一种特性。原子簇膨胀的例子有:

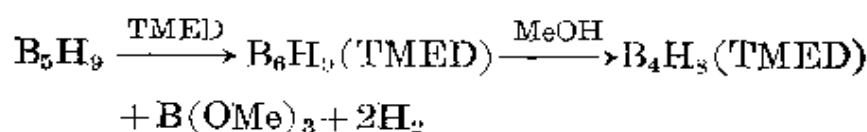
²⁷ N.N. Greenwood, J. D. Kennedy, W. S. McDonald, D. Reed, and J. Staves, Cage expansion in metalloclopentaborane chemistry: the preparation and structure of $[(\text{IrB}_5\text{H}_8)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, *JCS Dalton* 1979, 117~23.



原子簇降解已经联系非对称裂解反应 (§ 6.4.4) 讲过, 另外一些例子是:



以及



(这里 Pr^i 是 CH_3CHCH_3 , TMED 是 $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$)。

B_5H_9 的 $\{\text{BH}\}$ 单元也可以被一个“等电子”金属有机原子团如 $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ 或 $\{\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}$ 取代, 这大体上说明了金属硼烷、金属-金属簇合物与金属有机配合物之间的密切相互关系(见下面的专题资料)。

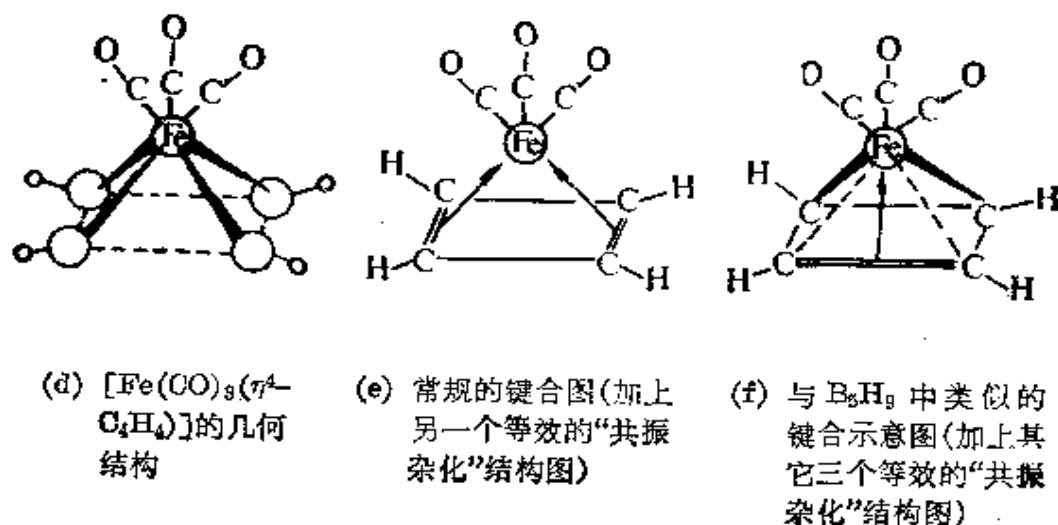
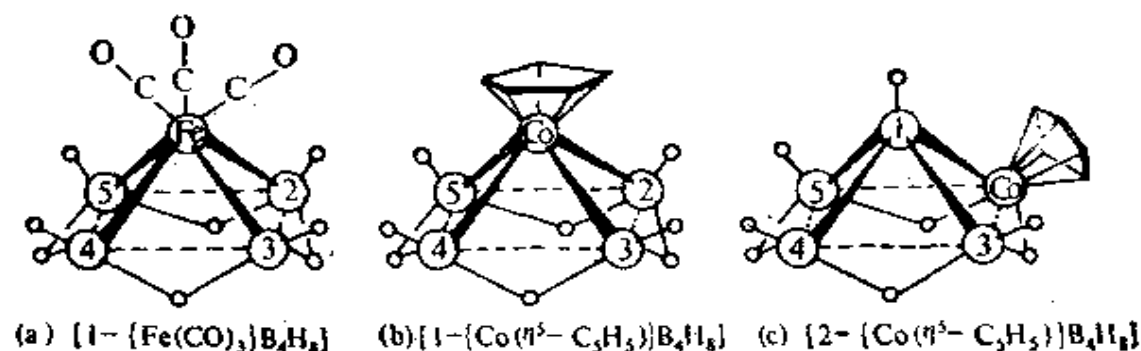
金属硼烷、金属原子簇化合物及金属有机配合物

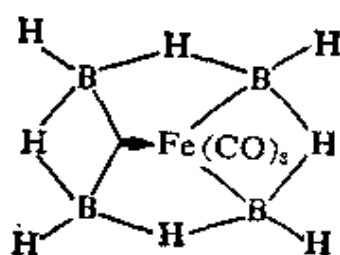
B_5H_9 与 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 在一个 $220^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}$ 的热/冷反应器中共裂解三天, 便得到一种化学式为 $[1-\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}\text{B}_4\text{H}_8]$ 的橙色液体, 它具有下图(a)所示结构。^{27a} 其等电子配合物 $[1-\{\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{B}_4\text{H}_8]$ [下图(b)] 为黄色晶体, 它可以通过 200°C 热解相应的基底衍生物 $[2-\{\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{B}_4\text{H}_8]$ [下图(c)] 得到, 而后者是红色晶体, 它是由 NaB_5H_8 , CoCl_2 与 NaC_5H_5 在 -20°C 的四氢呋喃中反应形成的。^{27b} 这两种制备反应的过程都不清楚, 而且还得到别的产物。

^{27a} N. N. Greenwood, C. G. Savory, R. N. Grimes, L. G. Sneddon, A. Davison, and S. S. Wreghod, Preparation of a stable small ferraborane $\text{B}_4\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$, *JCS Chem. Comm.* 1974, 718.

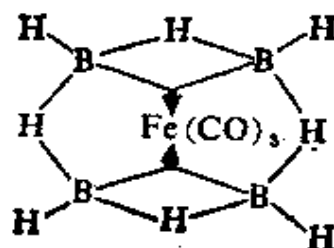
^{27b} V. R. Miller and R. N. Grimes, Preparation of stable *closo*- and *nido*-cobaltaboranes from $\text{Na}^+\text{B}_5\text{H}_8^-$ Complexes of the formal $\text{B}_4\text{H}_8^{3-}$ and $\text{B}_4\text{H}_7^{2-}$ ligands, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5078~80 (1973).

由于 $\{BH_2\}$ 与 $\{CH\}$ 是等电子的, 故这些金属硼烷簇合物与环丁二烯加合物 $[Fe(\eta^4-C_4H_4)(CO)_2]$ 是等电子化合物。见下图(d)及键合图(e)和(f)。同样, $\{Fe(CO)_3\}$ 原子团或等电子的 $\{Co(\eta^5-C_5H_5)\}$ 原子团可以取代一个 B_5H_9 中的 $\{BH\}$ 基, 其成键的两种方式用拓扑结构图(g)和(h)表示。图(g)强调了 $[1-\{Fe(CO)_3\}B_4H_8]$ 与 $B_5H_9(4120)$ 之间的关系: 铁原子向原子簇提供两个电子和三条原子轨道(如同BH那样), 因此使它能够形成两个 $Fe-B$ 的 σ 键, 并接受一对来自毗邻硼原子的电子, 以形成一个3-中心的BMB键。[图(g)只表示四个等价杂化中的一个]。在这种成键表示式中, 铁原子在形式上是八面体的 $Fe^{II}(d^6)$ 。另外, 图(h)的拓扑结构则强调 $[1-\{Fe(CO)_3\}B_4H_8]$ 与 $[Fe(CO)_3(\eta^4-C_4H_4)]$ 或 $[Fe(CO)_6]$ 之间的关系: 铁原子接受两对电子形成两个3-中心的BMB键, 而且铁在形式上是 Fe^0 , 其化学键的分布为三角双锥。





(g) $[1-\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}\text{B}_4\text{H}_9]$ 的拓扑结构[强调了与 B_5H_9 (4120) 的关系]



(h) $[1-\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}\text{B}_4\text{H}_9]$ 的拓扑结构[强调了与 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 和 $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4-\text{C}_4\text{H}_4)]$ 的关系]

原则上应当有可能用一个金属中心取代 B_5H_9 中的一个以上的 $\{\text{BH}\}$ 基, 而且值得注意的是, 铁的羰基簇合物 $[\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}]$ (§ 8.9.1) 以同样的正方锥原子簇为特征, 其中 5 个 $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ 原子团已经替代了 B_5H_9 中的 5 个 $\{\text{BH}\}$ 基, 而碳原子(在锥底的中央)为满足成键的需要, 通过提供 4 个电子而取代 4 个桥连的氢原子。在双金属化合物 $[1, 2-\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2\text{B}_5\text{H}_7]$ 中发现取代的程度居中。²⁷⁰

还可以观察到许多其它的等效基团, 而且形式上也允许一种统一的方法, 以解决可能的合成途径及各种各样化合物的可能结构。^{15, 25, 28}

6.4.6 巢形癸硼烷 ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) 的化学

癸硼烷是所有的多面体硼烷中研究得最多的一种, 有一个时期(50年代中期)它作为一种潜在的高能燃料在美国曾以几吨的规模生产。目前, 在催化量的 Lewis 碱(如 Me_2O)存在时, B_2H_6 在 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 下热分解, 可以获得研究量的癸硼烷。 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 是一种无色挥发性的晶体(见表 6.2), 它不溶于水但易溶于许多有机溶剂。 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 的结构(36)可以看成是由 11 个硼原子的原子簇

²⁷⁰ K. J. Haller, E. L. Andersen, and T. P. Fehlner, Crystal and molecular structure of $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{B}_3\text{H}_7]$, a diiron analogue of pentaborane (9), *Inorg. Chem.* **20**, 309~13 (1981).

²⁸ N. N. Greenwood and J. D. Kennedy, Transition-metal derivatives of nido-boranes and some related species, Chap. 2 in R. N. Grimes (ed.), *Metal Interactions with Boron Clusters*, Plenum, New York, 1982.

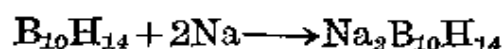
$B_{10}H_{14}^{2-}$ (结构 6) 通过替代有 2 个电子的唯一的 BH 基并相应地加合 4 个 H_μ 衍生而成的。分子轨道理论计算得出, 在不同硼原子处的电子电荷密度顺序为 2, 4 > 1, 3 > 5, 7, 8, 10 > 6, 9。不过每个硼原子偏离电中性的总值不超过 ± 0.1 个电子。 $B_{10}H_{14}$ 化学便于在这样一些专题中讨论: (a) 质子的剔除; (b) 电子的加合; (c) 加合物的形成; (d) 原子簇的重排、原子簇膨胀反应及原子簇降解反应; (e) 金属硼烷及其它杂原子硼烷化合物。

$B_{10}H_{14}$ 可以在含水的酒精介质中作为一元酸 ($pK_a = 2.70$) 滴定:

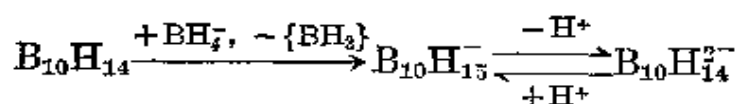


质子的剔除还可以受其它强碱如 H^- , OMe^- , NH_2^- 等的影响。正如预期的那样, $[Et_3NH]^+[B_{10}H_{13}]^-$ 的 X-射线研究确定, $[B_{10}H_{13}]^-$ 离子是 $B_{10}H_{14}$ 失去一个桥连的质子形成的, 这导致 B(5)—B(6) 的距离从 $B_{10}H_{14}$ 中的 179 pm 明显地缩短到 $B_{10}H_{13}^-$ 中的 165 pm (结构 36, 37)。有 NaH 存在的更强烈的条件下, 可以移走一个二级的 H_μ , 得到 $Na_2B_{10}H_{12}$; $B_{10}H_{12}^{2-}$ 的可能结构是 (38), 对于许多金属, 这个阴离子表现得象一个形式上的双齿 (四配位点) 配体 (结构 43)。

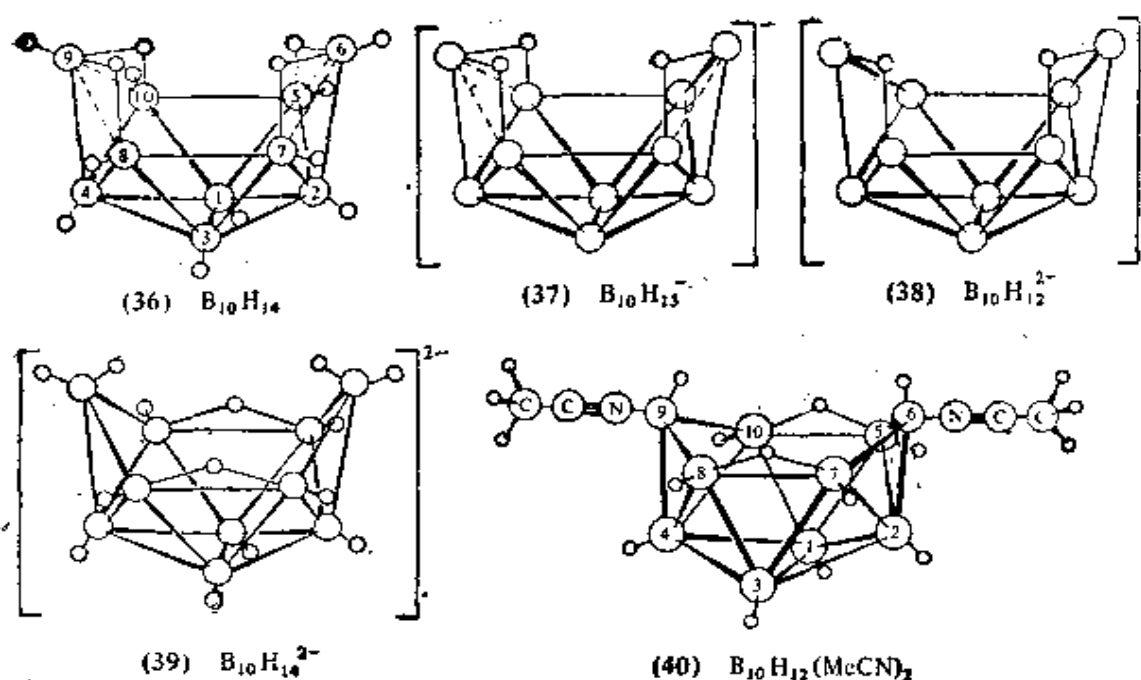
$B_{10}H_{14}$ 可以通过与醚、苯或液氨中的碱金属直接作用而加合电子:



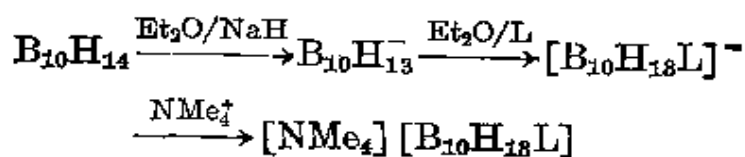
$B_{10}H_{14}^{2-}$ 阴离子的更方便制法是利用 $B_{10}H_{14}$ 与碱性水溶液的 BH_4^- 反应:



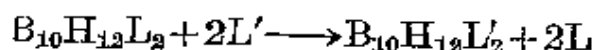
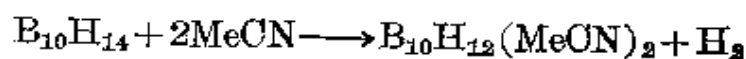
结构 (39) 与预言的 (2632) 拓扑结构 (§ 6.4.2) 一致, 并表明两个加合电子已经将电子不足降低到这样的程度, 以致两个 $B-H_\mu-B$



基已变成 $B-H_t$, 在结构式中它们必然表现为 2 个 BH_2 基。计算表明, 一个巢形原子簇变成一个蛛网形原子簇将使 2, 4 和 6, 9 位置上的电子电荷密度颠倒, 所以 $B_{10}H_{14}^{2-}$ 的电子电荷密度顺序为 $6, 9 > 1, 3 > 5, 7, 8, 10 > 2, 4$, 这与化学性质的变化一致。形式上可以将 $B_{10}H_{14}^{2-}$ 看成是 $B_{10}H_{12}L_2$ 在 $L=H^-$ 的特殊情况。在配体 L 存在时, $B_{10}H_{14}$ 剔除质子便形成化学配比居中的化合物 $B_{10}H_{12}L^-$;

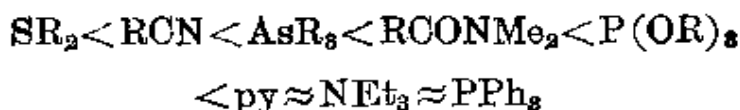


加合物 $B_{10}H_{12}L_2$ (结构 40) 可以由 $B_{10}H_{14}$ 与 L 直接反应, 或者由配体取代反应来制备:

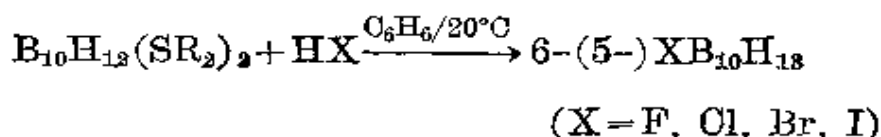


配体 L , L' 实际上可以从所有无机电中性及有机电中性的配体,

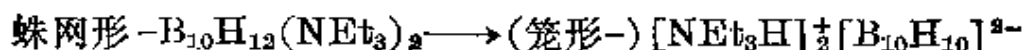
以及阴离子的配体得到。确实, 这种反应极大地限制了能溶解 $B_{10}H_{14}$ 的授体溶剂的范围。配体形成配合物时稳定性的大致次序为:



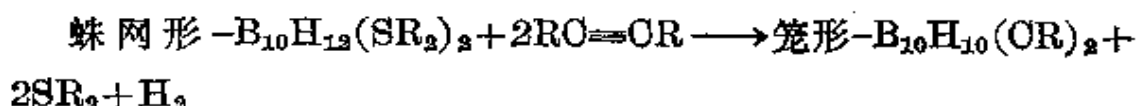
事实上, 膦加合物的稳定性很明显, 硫醚也容易生成这样的加合物, 而醚却不能。对于下面将要较详细讨论的几种类型的反应来说, 中等稳定性的双配体加合物在活化癸硼烷中起重要的作用, 例如, 取代反应:



原子簇重排:



原子簇加合:



原子簇降解:

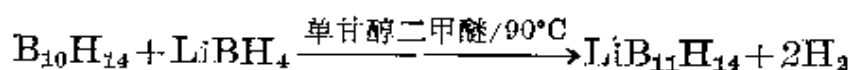


在最后一个反应中, 正是位置 9 上被配位的硼原子由于溶剂解而从原子簇中去掉了。

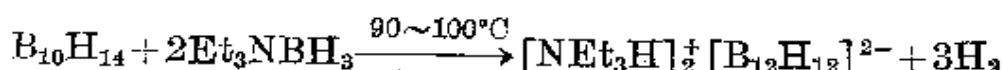
也许是偶然, $B_{10}H_{14}$ 的亲电取代遵循基态分子中电子密度的大小顺序。因此在 $AlCl_3$ 存在时, 卤化作用得到的是 1-和 2-单取代衍生物及 2, 4-双取代衍生物。同样与 $RX/AlCl_3$ (或 $FeCl_3$) 的 Friedel-Crafts 烷基化作用就产生几种混合物, 如 2-Me $B_{10}H_{13}$, 2, 4-和 1, 2-Me $_2B_{10}H_{12}$, 1, 2, 3-和 1, 2, 4-Me $_3B_{10}H_{11}$, 以及 1, 2, 3, 4-Me $_4B_{10}H_{10}$ 。相反, 亲核取代(类似于与 Lewis 碱形成加

合物) 优先在位置 6(9) 上发生。如用 LiMe 取代, 则所产生的主要产物就是 6-MeB₁₀H₁₃, 还有较少量的 5-MeB₁₀H₁₃, 6, 5(8)-Me₂B₁₀H₁₂ 及 6, 9-Me₂B₁₀H₁₂。

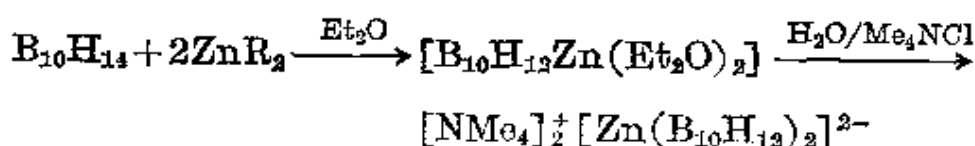
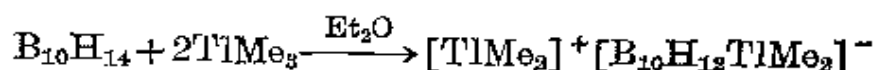
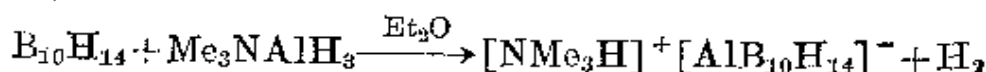
B₁₀H₁₄ 发生众多的原子簇加合反应。在这些反应中, 硼或其它原子合并成一个膨胀了的原子簇。因此在一个不同于上述的反应里, BH₄⁻ 是加到 B₁₀H₁₄ 中, 同时消去 H₂ 以便形成原来的巢形-B₁₁H₁₄⁻ 阴离子(结构 41), 然后形成笼形-B₁₂H₁₂²⁻:



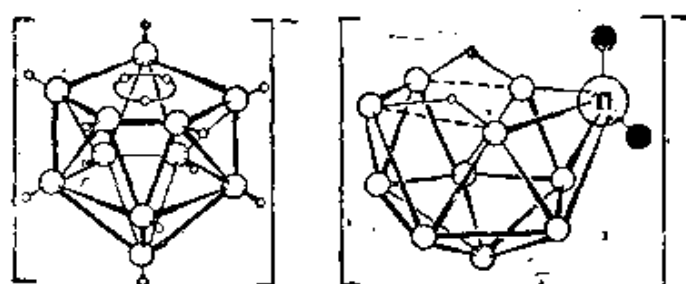
高产率地合成 B₁₂H₁₂²⁻ 的更方便的方法是在没有溶剂时, 用胺硼烷与 B₁₀H₁₄ 直接反应:



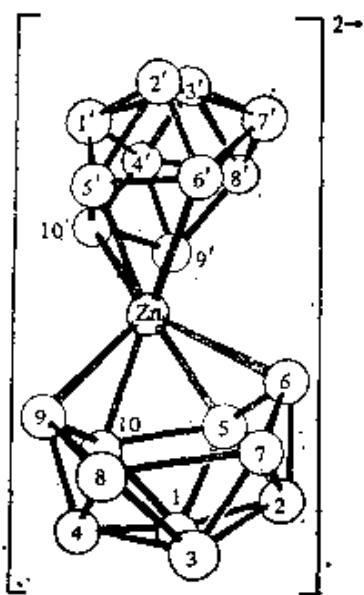
杂原子硼原子簇的加合反应可由下例说明:



高度活泼的阴离子 [AlB₁₀H₁₄]⁻ 的结构可以认为类似于一个面上的 B 原子被 Al 取代了的巢形-B₁₁H₁₄⁻。金属烷基化物的反应则有些不同, 它得到的是极其稳定的金属硼烷阴离子, 可以将这些阴离子看成是双齿配体 B₁₀H₁₂²⁻ 的配合物(结构 42, 43)^{25, 28}。已经知道许多其它配合物 [M(B₁₀H₁₂)₂]²⁻ 和 [L₂M(B₁₀H₁₂)] 具有类似的结构。例外的是 Ni, Pd, Pt 这些金属, 它们周围的配位基本上是平面正方形的, 而不象 Zn, Cd 和 Hg 那样是假四面体形。



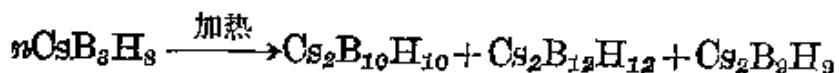
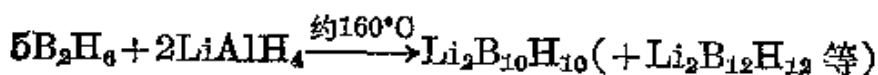
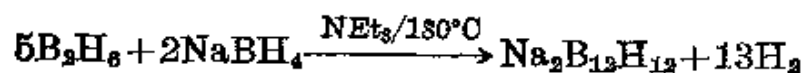
(41) 巢形 $-B_5H_7^-$ (42) 巢形 $-[B_5H_7TlMe_3]^-$
(敞开面上由三个附加的氢原子组成一个流变系统)



(43) $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$

6.4.7 笼形 $-B_nH_n^{2-}$ 的化学^{1, 29, 30}

笼形 $-B_nH_n^{2-}$ 阴离子的结构已用本章结构图(1)~(7)介绍过。其制备反应的机理尚不清楚, 但是控制条件使适当的硼氢酸盐热分解, 却是制备它们的主要方法。例如,

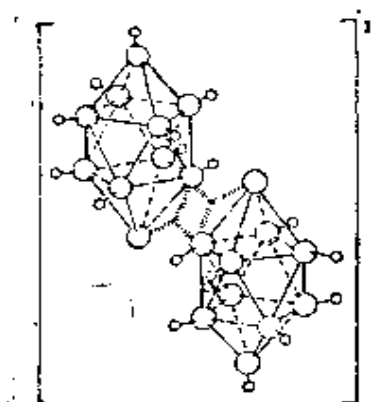


²⁹ E. L. Meuterties and W. H. Knoth, *Polyhedral Boranes*, Marcel Dekker, New York, 1968, 197pp.

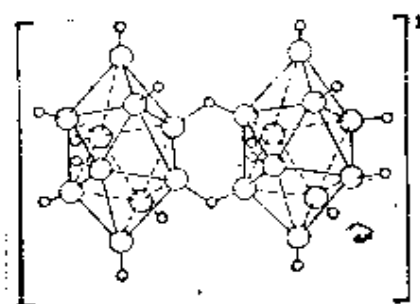
³⁰ R. L. Midaugh, *Closo-boron hydrides*, Chap. 8 in ref. 7, pp. 278~300.

以醚作催化剂时, 温度越高越有利于生成较大的笼形硼烷阴离子。从 $B_6H_6^{2-}$ 到 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 的所有物种都可以用这些方法制得, 许多产物甚至加热到 600°C 也不分解。 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 及 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 的盐特别稳定, 而且它们的反应化学业已广泛研究过。正如根据其电荷所预料的那样, 它们对亲核试剂极其稳定; 而受亲电试剂进攻时, 其稳定性却属中等。对于 $B_{10}H_{10}^{2-}$, 顶点位置 1 和 10 的氢原子相对于赤道平面上氢原子来说, 将优先被取代; 参考结构 (5) 可以看出: 单取代衍生物 $B_{10}H_9X^{2-}$ 有两种几何异构体, 而 $B_{10}H_8X_2^{2-}$ 有 7 种、 $B_{10}H_7X_3^{2-}$ 有 16 种几何异构体。此外, 许多这样的异构体还以对映体对的形式存在。由于 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 具有较高的对称性, 它的单取代物 $B_{12}H_{11}X^{2-}$ 只有一种异构体, 而 $B_{12}H_{10}X_2^{2-}$ 只有 3 种 (有时分别称为邻- $B_{12}H_{10}X_2^{2-}$, 间- $B_{12}H_{10}X_2^{2-}$ 和对- $B_{12}H_{10}X_2^{2-}$)、 $B_{12}H_9X_3^{2-}$ 只有 5 种异构体。

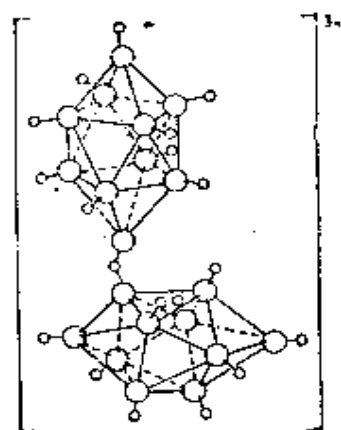
用 Fe^{III} 或 Ce^{IV} 的水溶液 (或用电化学方法) 氧化笼形- $B_{10}H_{10}^{2-}$ 就得到稠合形- $B_{20}H_{18}^{2-}$ (44), 它可以感光异构成新形- $B_{20}H_{18}^{2-}$ (45)。如果利用非常浓的 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 溶液, 在 0°C 用 Ce^{IV} 氧化它, 或者在两相系统中用 Fe^{III} 氧化它, 则可以分离出 H-桥连的 $B_{20}H_{19}^{3-}$ 中间体 (46)。用 Na/NH_3 还原稠合形- $B_{20}H_{18}^{2-}$, 便得到稠合形- $B_{20}H_{18}^{2-}$ 异构体 (47), 它是彼此用赤道平面上的硼原子相连的, 故称为赤道-赤道异构体, 即 ee 异构体; 如果用酸催化剂, 可以使它进一步转化成顶点-赤道异构体, 即 ae 异构体 (48), 后者最终将变成顶点-顶点异构体, 即 aa 异构体 (49)。对于这些物种, 已经发展起它们广泛的衍生物化学。稠合形- $B_{20}H_{18}^{2-}$ 的另一个重要反应 (其反应机理尚不清楚) 是将它的乙醇溶液通过一种酸性离子交换树脂, 它便高产率地降解成正- $B_{13}H_{22}$, 同时也有异- $B_{13}H_{22}$ 副产物生成。这种由两条边稠合成的癸硼烷原子簇与 B_{20} 的关系见结构图 (31) 和 (32)。



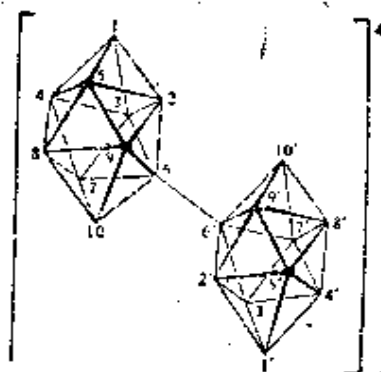
(44) 耦合形- $B_{20}H_{18}^{2-}$



(45) 新形- $B_{20}H_{18}^{2-}$

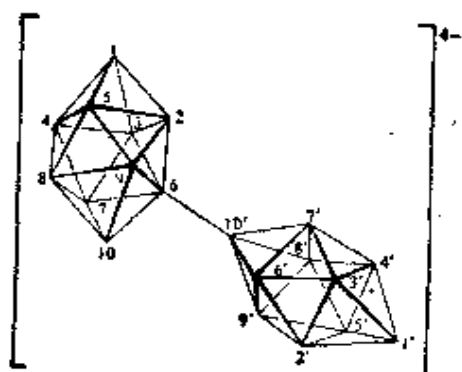


(46) $B_{20}H_{18}^{2-}$ 的最稳定异构体

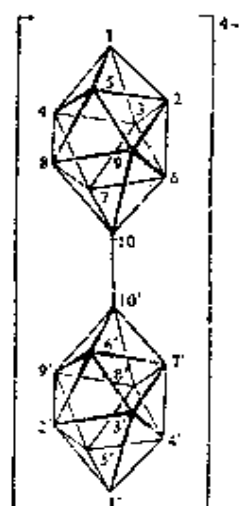


(47)

(47)



(48)



(49)

(47) ~ (48) 为耦合形- $B_{20}H_{18}^{4-}$ 的三种异构体结构

6.5 碳 硼 烷^{1,15,31~34}

碳硼烷于 1962~1963 年突然出现在化学舞台上,是因为当时获准公开发表 50 年代后期所做的机密研究工作。随后的 25 年里,这一研究工作开展得极为迅速,而在此期间化学的其它领域很少产生如此引人注目的发展。这方面的许多工作是在美国和苏联进行的,但捷克斯洛伐克和英国也做出了巨大的贡献。现在认为,碳硼烷及其有关的衍生物金属碳硼烷 (§ 6.6) 在元素化学中占有关键地位,因为它们覆盖和关联了几个其它的较大领域,其中包括多面体硼烷化学、过渡金属配合物、金属簇状化合物及金属有机化学。这个领域现在已经变得非常宽广,所以我们只可能提供一些例子来说明已知的成千上万的这类化合物,而且只可能指出其一般的结构单元,在这个结构单元中许多碳和硼原子排列在三角形的角顶上。

碳硼烷(或者更正确地说,碳代硼烷)是这样的一些化合物,在它们的基本结构单元中,碳和硼原子排列在三角形多面体的角顶上。它们的结构与等电子硼烷 $[\text{BH}=\text{B}^-\equiv\text{O}, \text{BH}_2=\text{BH}^-\equiv\text{BL}=\text{CH}]$ (§ 6.4.2) 的结构关系密切。例如,巢形- B_6H_{10} 的结构(10, 50)决定了四种碳硼烷 CB_5H_9 (51), $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_8$ (52), $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_7$ (53) 和 $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ (54) 的基本原子簇结构,即依次由一个碳原子取代一个底面上的硼原子,同时去掉一个 H_μ 。碳硼烷的通式为 $[(\text{CH})_a(\text{BH})_m\text{H}_b]^{q-}$, a 个 CH 单元及 m 个 BH 单元处在多面体的顶点上,还有 b 个“附加”H 原子,它们是桥连的氢原子(H_μ)或

³¹ R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, 1970, 272 pp.

³² H. Beall, Icosahedral carboranes, Chap. 9 in ref. 7, pp. 303~47.

³³ T. Onak, Carboranes, Chap. 10 in ref. 7, pp. 349~82.

³⁴ R. E. Williams, Coordination number-pattern recognition theory of carborane structures, *Adv. Inorg Chem. Radiochem.* **18**, 67~142 (1976).

切向的氢原子(即与多面体表面相切方向的氢原子,它与 OH 基及 BH 基中特有的轴向氢原子—— H_t 不同;切向氢原子存在于 BH_2 基中,因此比较准确地应将 BH_2 表示为 $BH_tH_{切向}$)。由此得出,用于骨架成键的电子数有 3 个来自于每个 OH 单元,2 个来自于每个 BH 单元,1 个来自于每个 H_μ 或 $H_{切向}$,还有 c 个来自阴离子的电荷。因此:

$$\begin{aligned}\text{骨架键合电子对的总数} &= \frac{1}{2}(3a + 2m + b + c) \\ &= n + \frac{1}{2}(a + b + c)\end{aligned}$$

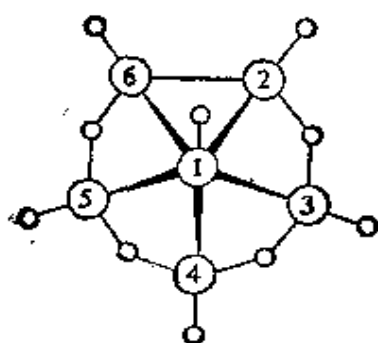
这里 $n(=a+m)$ 是多面体具有的顶点数。

笼形结构有 $(n+1)$ 对骨架键合电子(即 $a+b+c=2$)。

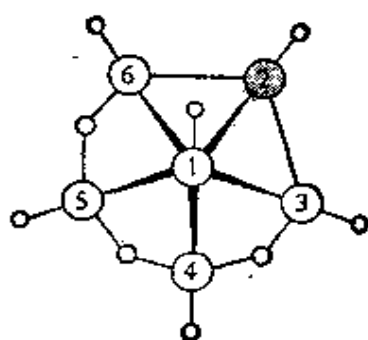
巢形结构有 $(n+2)$ 对骨架键合电子(即 $a+b+c=4$)。

蛛网形结构有 $(n+3)$ 对骨架键合电子(即 $a+b+c=6$)。

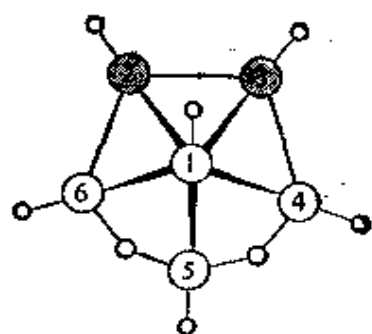
如果 $a=0$,则化合物为硼烷或硼烷阴离子,而不是碳硼烷;如果 $b=0$,就没有 H_μ 或 $H_{切向}$,所有的笼形碳硼烷都如此,只有独特的八面体单碳硼烷 $1-CB_5H_7$ 是个例外,它在八面体的一个 B_3 面的上方有一个三重桥连的 H_μ ;如果 $c=0$,则化合物是电中性的碳硼烷分子而不是阴离子。



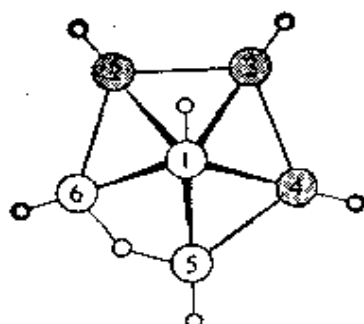
(50) B_6H_{12}
巢形-己硼烷 (10)



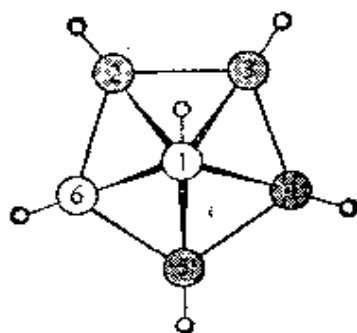
(51) CB_5H_9
2-碳-巢形己硼烷 (9)



(52) $C_2B_4H_8$
2, 3-二碳-巢形己硼烷 (8)



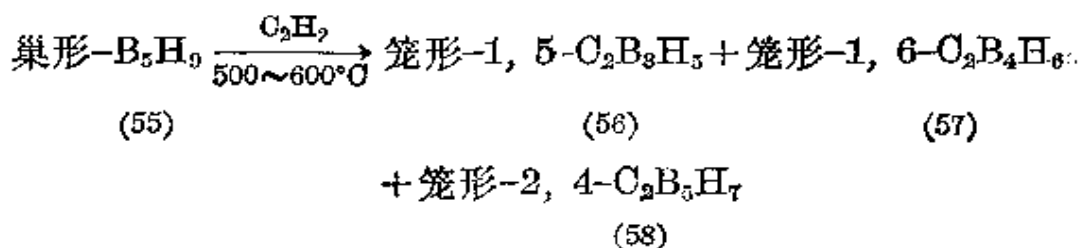
(53) $C_3B_3H_7$
2, 3, 4-三碳-巢形己硼烷(7)



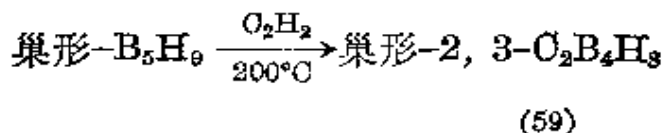
(54) $C_4B_3H_6$
2, 3, 4, 5-四碳-巢形己硼烷(6)

碳硼烷的命名遵循有机化学中业已确定了的氧杂、氮杂等的习惯命名规则。在这些规则中,编号是从最低配位的顶点原子开始的,依次是多面体顶点组成的环或带上的原子按顺时针方向编号,并尽可能使碳原子的编号最低。^①

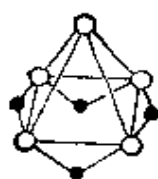
笼形碳硼烷是数量最多和最稳定的一类碳硼烷。它们是无色挥发性液体或固体(这取决于分子量),而且很容易由炔与硼烷以热裂解方式或在无声放电中反应而制得。这种方法通常得到的是混合物,对于小的笼形碳硼烷($n=5\sim7$)及一些中等大小的笼形碳硼烷($n=8\sim11$)来说,这种方法有其突出的用途。例如,



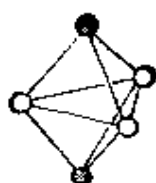
在较温和条件下,便生成巢形碳硼烷。例如,



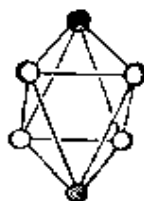
① 正如在一个迅速发展的领域里经常发生的那样,碳硼烷的命名及编码在逐渐改进,以适应日益增加的复杂性。因此,同一作者在连续的几年里常常使用许多系统。唯一的好办法是画一张有标记的图,并转换成最佳编码系统。



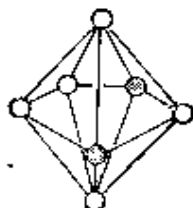
(55)
巢形- B_5H_9



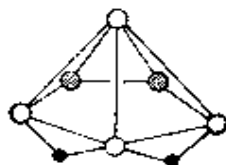
(56)
笼形-1, 5- $C_2B_3H_5$



(57)
笼形-1, 6- $C_2B_4H_6$

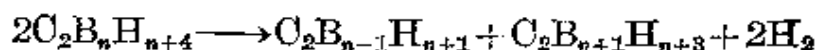
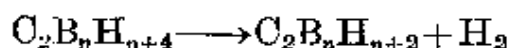


(58)
笼形-2, 4- $C_2B_3H_7$

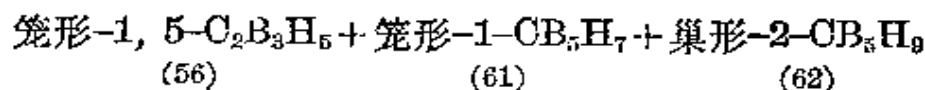
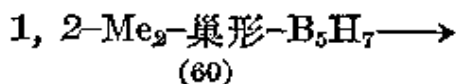


(59)
巢形-2, 3- $C_2B_4H_8$

巢形或蛛网形碳硼烷以热裂解反应或在无声放电中, 通过失去 H_2 或歧化发生的反应也可以产生笼形碳硼烷:



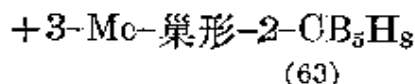
例如, 前面曾提到的巢形-2, 3- $C_2B_4H_8$, 通过热裂解就可产生如上图所示的 3 种笼形碳硼烷, 在温和及避光的条件下, 则生成不太稳定的笼形-1, 2- $C_2B_4H_8$ 异构体。在 $500 \sim 600^\circ C$ 下热裂解烷基硼烷, 是获得单碳硼烷的一种特别有用的方法, 不过其产率常常比较低。例如,



(56)

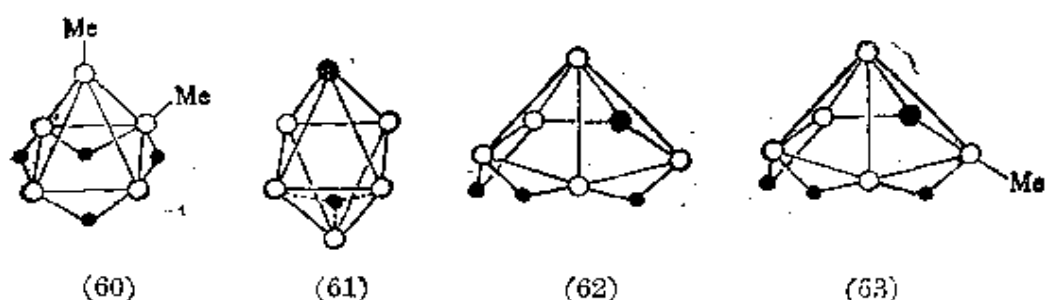
(61)

(62)

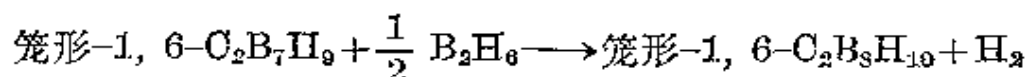
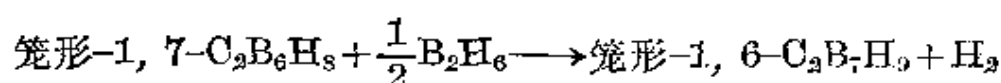


(63)

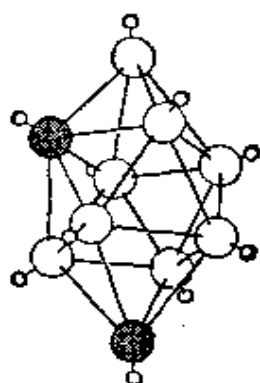
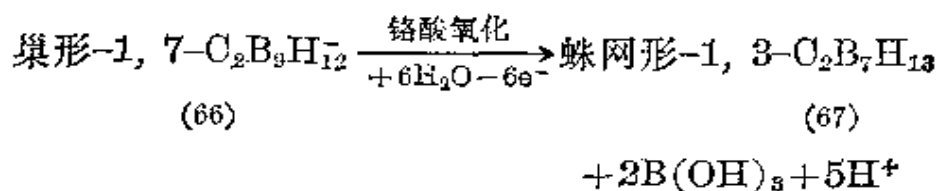
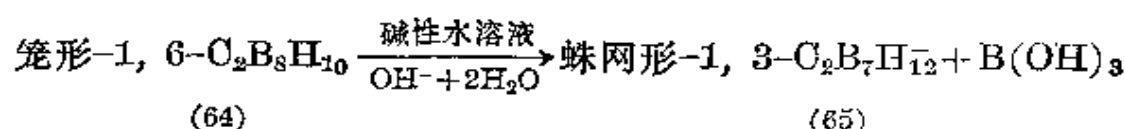
乙硼烷原子簇的膨胀反应是产生笼形碳硼烷的另一种方法。例如,



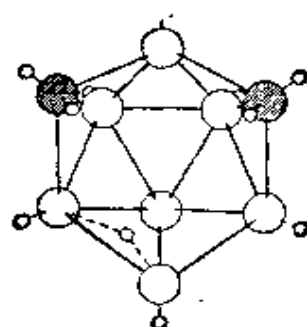
1, 2-Me₂-巢形-B₅H₇ 笼形-1-OB₅H₇ 巢形-2-CB₅H₉ 3 Me-巢形-2-OB₅H₉



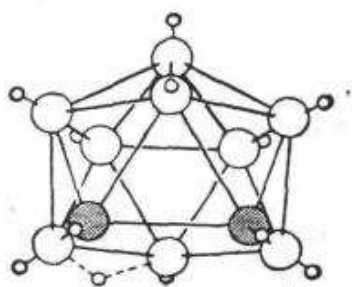
最后, 原子簇的降解反应可以得到结构更敞开的碳硼烷。例如,



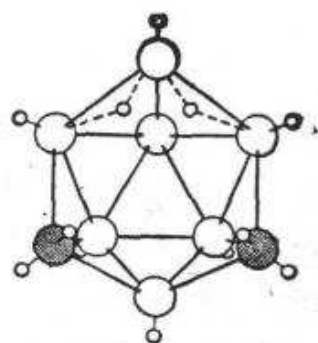
(64) 笼形-1, 6-C₂B₈H₁₀



(65) 蛛网形-1, 3-C₂B₇H₁₂



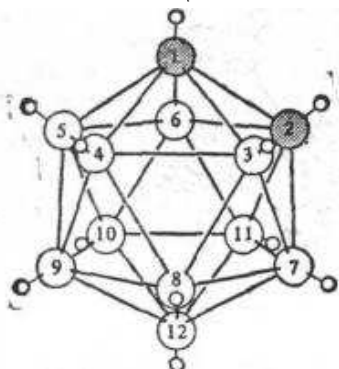
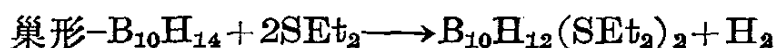
(66) 巢形-1, 7- $C_2B_5H_{12}$



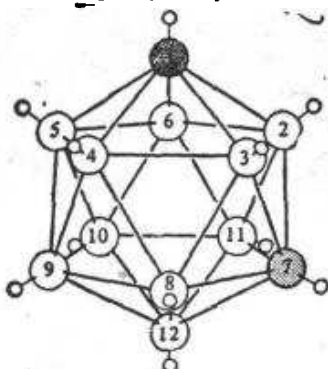
(67) 蛛网形-1, 3- $C_2B_5H_{12}$

一般来说, 巢形和蛛网形碳硼烷的热稳定性不如相应的笼形碳硼烷, 而且它们对空气氧化及其它反应也不太稳定。这是由于它们具有比较敞开的结构, 以及在敞开面上有活泼的氢原子。大多数笼形碳硼烷至少到 400°C 都是稳定的, 不过它们可能重新排成更稳定的异构体, 使碳原子之间的距离增大。碳硼烷的某些其它结构及成键的总结将归纳在下面的专题资料中。

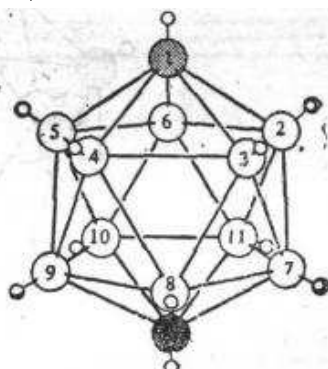
二十面体碳硼烷的三种异构体(68~70)无论在其制备的容易程度上, 还是其在空气中的极大稳定性方面都很突出, 因此对二十面体碳硼烷化学研究得很透彻。尤其是 1, 2-二碳代-笼形十二硼烷(12)异构体(68)已经以数公斤的规模使用了 10 多年。这种 1, 2-异构体最好是通过乙炔与癸硼烷在 Lewis 碱(最好是 Et_2S) 存在时直接反应而大量制得:



(68) 邻-碳硼烷



(69) 间-碳硼烷



(70) 对-碳硼烷

1, 2- $C_2B_{10}H_{12}$ (熔点 320°C) 1, 7- $C_2B_{10}H_{12}$ (熔点 265°C) 1, 12- $C_2B_{10}H_{12}$ (熔点 261°C)

1, 7-二碳代-笼形十二硼烷(12)异构体(69)是在 470°C 于气相中将 1, 2-异构体加热几小时后得到的, 产率为 90% (在 600°C 通过急骤裂解 30 s, 也能以一定量的产率获得 1, 7-异构体)。1, 12-异构体的最有效制法是在 700°C 将 1, 7-异构体加热几秒钟(产率为 20%)来制取。这些异构化的机理已经成为引人注目的思考课题, 但是难以设计出确切的实验。对于 $1, 2 \rightleftharpoons 1, 7$ 异构化已经提出过“菱形-方形-菱形”机理(见图 6.20)。

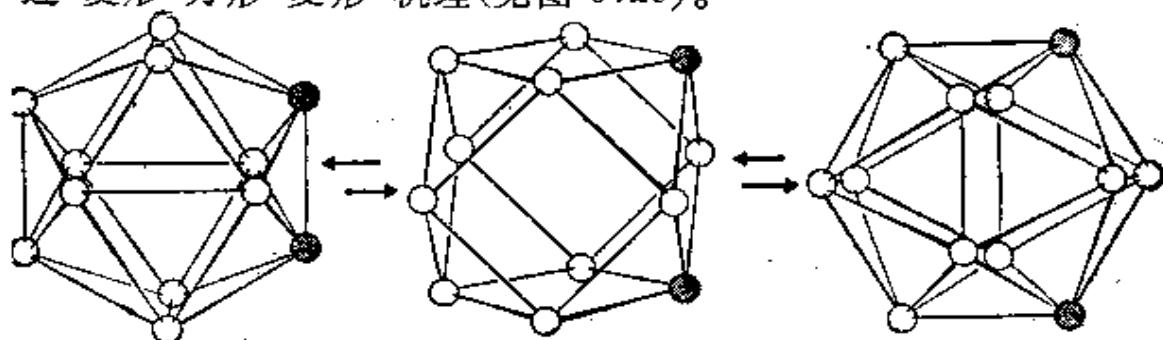


图 6.20 1, 2-和 1, 7-双取代二十面体碳硼烷通过立方八面体中间物而相互转化

但是, 1, 12-异构体不能由这一机理产生。此外, 要经历立方-八面体过渡态所需要的活化能可能相当的高。另一种可能产生 1, 7-及 1, 12-异构体的设想如图 6.21(a)所示, 即在一个三角形面上的三个原子依次协同一致地转动。还可能有第三种不同的机理, 即构成二十面体的两个对底的五角锥的底面同时反向拧动[图 6.21(b)]。可以设想, 不同的机理在不同的温度范围内起作用, 或者两种(或所有的三种)机理同时起作用。

二十面体碳硼烷的衍生物化学, 特别是 1, 2- $C_2B_{10}H_{12}$ 碳硼烷的化学已经获得广泛发展。连在硼原子上的端梢氢原子易发生亲电取代, 而且其反应活性的顺序按 BH_2 基上的负电荷密度的大小次序而递减。³⁵

³⁵ D. A. Dixon, D. A. Kleir, T. A. Halgren, J. H. Hall, and W. N. Lipscomb, Localized orbitals for polyatomic molecules. 5. The *Closo*-boron hydrides $B_nH_n^{2-}$ and carboranes $C_2B_{n-2}H_n$, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6226~37 (1977).

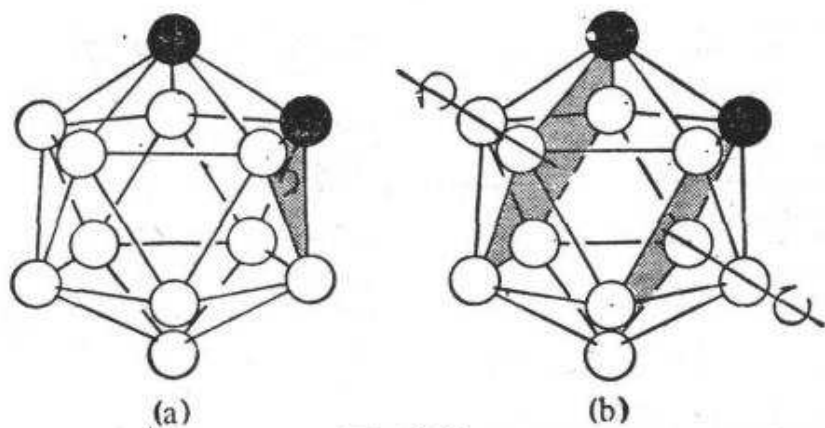
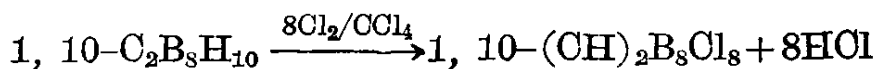
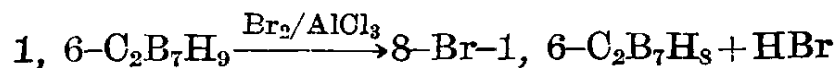


图 6.21

笼形-1, 2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$: (8, 10 $\approx$ 9, 12) > 4, 5, 7, 11 > 3, 6

笼形-1, 7- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$: 9, 10 > 4, 6, 8, 11 > 5, 12 > 2, 3

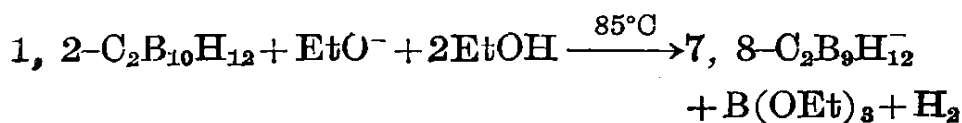
其它的笼形碳硼烷也发生类似的取代反应。例如,



值得注意的是, 尽管碳的电负性较大, 但 OH 基比 BH 基倾向于更大的电正性, 而且在这些条件下 OH 基通常不反应。

弱酸性的 CH_t 基可以被强的亲核试剂如 LiBu 或 RMgX 去掉质子, 所生成的金属碳硼烷 $\text{LiCCHB}_{10}\text{H}_{10}$ 和 $(\text{LiO})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 可以用于制备这些分子中的 O 被 $-\text{R}$, $-\text{X}$, $-\text{SiMe}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{COCl}$, $-\text{CONHR}$ 等取代的全部衍生物。显而易见, 由此可以合成范围很广的含有 C—C 共价的碳硼烷或连有碳硼烷原子簇侧基的硅氧烷网状物, 而且这样的多聚体的热稳定性极好, 已经开发出某些工业应用。

虽然笼形碳硼烷对高温和对大多数普通试剂是稳定的, 但是 M. F. Hawthorne 指出(1964 年), 在质子溶剂中借助于强碱的作用, 笼形碳硼烷可以逐一地降解成巢形碳硼烷阴离子。例如,



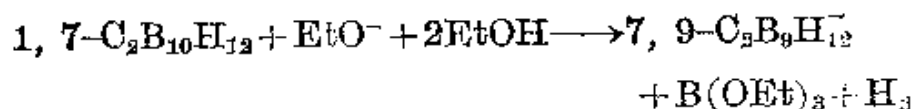


图 6.22 表明, 在这两种情况下所除去的 BH 顶点是与两个 CH 顶点相邻的那个。由于碳原子力图优先从邻近硼原子上除去电荷, 因此该反应可以看成是 EtO^- 对原子簇中电正性最强(最缺乏电子)的硼原子的亲核进攻。而 NaH 对一价阴离子的去质子作用除去的是桥连质子, 得到的是巢形二价阴离子 $7, 8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ (73) 和 $7, 9\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ (74)。这些二价阴离子敞开的五角形面在结构上和电荷上与五齿配体环戊二烯阴离子($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) (图 6.23) 相当, 正是这种创造性的见解才导致了金属碳硼烷的发现, 并发展了某些饶有趣味的和影响深远的碳硼烷反应。这些将在下一节予以讨论。

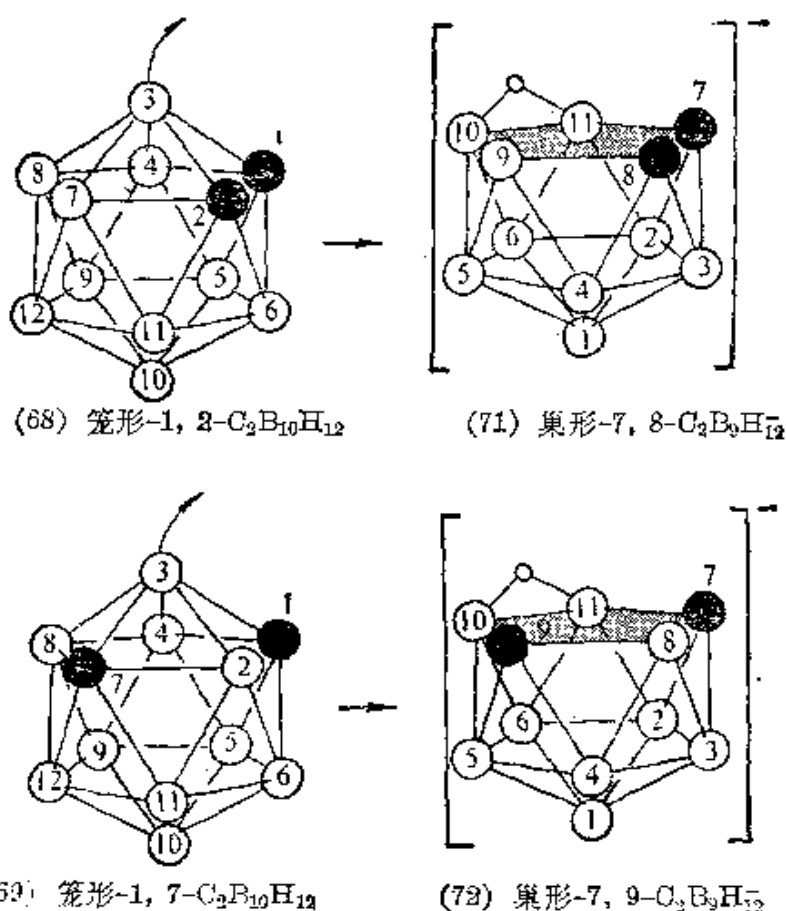


图 6.23 笼形碳硼烷降解成相应的去硼·巢形·碳硼烷阴离子

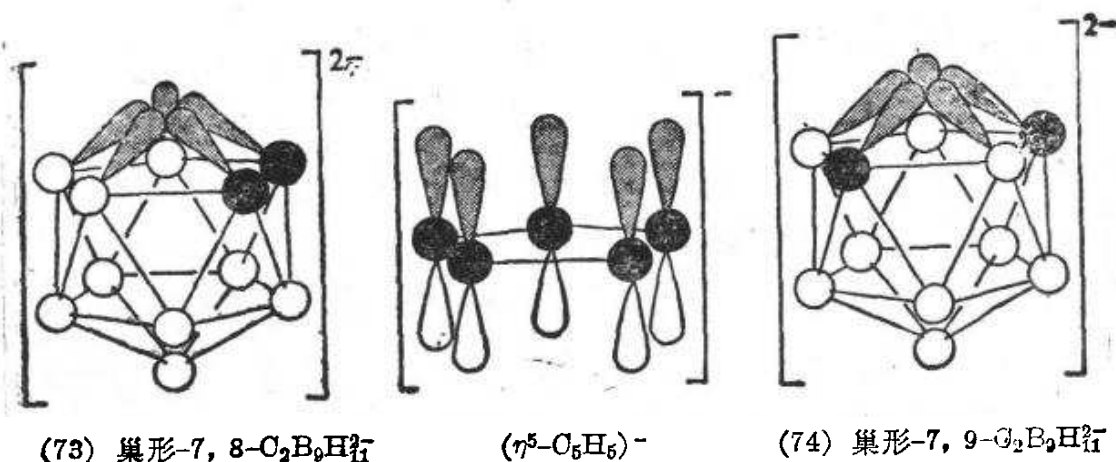


图 6.23 $C_2B_9H_{11}^{2-}$ 与 $C_5H_5^-$ 之间的关系

[在这种结构式中, 笼形碳硼烷 $C_2B_{10}H_{12}$ 看成是五齿 6-电子授体 $C_2B_9H_{11}^{2-}$ 与受体 BE^{2+} (有 3 个空轨道) 之间的配位化合物。用一个有 3 个空轨道的等价金属受体来覆盖敞开的五角形面, 便可以重新得到笼形结构。]

碳硼烷的某些进一步总结

1. 碳力图占据多面体上配位数最低的位置, 而且力图与其它碳原子保持尽可能远的距离 (即最稳定的异构体具有的 B—C 键的数目最多)。
2. 原子簇中的硼-硼距离随配位数的增大而增大 (与人们预料的相同)。
B—B 的平均距离: 5-配位的 B 为 170 pm, 6-配位的 B 为 177 pm, 7-配位的 B 为 186 pm。
3. 碳原子比硼原子稍小一点, 因此涉及到碳原子时原子的间距相应地比较短 (见下表)。

距离/pm		5	6	7
↑ 增长	B—B	170	177	186
	B—C	165	172	—
	C—C	145	165	—
		→ 增长		

4. 硼原子上的负电荷按如下顺序减少:

B(不与 C 键合) > B(与 1 个 C 键合) > B(与 2 个 C 键合)

在每个原子团中, 配位数较低的硼原子比配位数较高的硼原子所具有的负电荷要多些。

5. CH 基力图比配位数相同的 BH 基具有更多的正电荷(尽管碳的电负性较高)。这大概是由于在原子簇中, 每个碳原子提供 3 个电子成键, 而每个硼原子只贡献两个电子成键。
6. 在巢形和蛛网形碳硼烷中, H_u 的酸性比 H_c 的强, 因而用 NaH 除去质子时, 是除去 H_u 。

6.6 金属碳硼烷^{1, 15, 28, 36~41}

金属碳硼烷的合成有六种主要方法: (i) 用巢形碳硼烷阴离子作为配体对金属离子配位; (ii) 碳硼烷多面体的膨胀反应; (iii) 碳硼烷多面体的收缩反应; (iv) 碳硼烷多面体的取代; (v) 金属原子的热转换; (vi) 直接氧化引入金属中心原子。除了最后一种方法以外, 所有其它五种方法全都是由 M. F. Hawthorne 及其研究小组在 1965~1974 年期间发明的, 而且从此被几个研究小组广泛地采用。

(i) 用巢形碳硼烷阴离子作为配体配位(1965 年) 在严格隔离潮湿和空气的条件下, 于四氢呋喃中使 $C_2B_9H_{11}^{2-}$ 与 $FeCl_3$ 反应, 便得到粉红色的、抗磁性的、双层夹心状构型的 $Fe(II)$ 配合物(结构 75), 它能可逆地被氧化成相应的红色 $Fe(III)$ 配合物:

³⁶ R. N. Grimes, Recent studies on metalloboron cage compounds derived from the small carboranes, Second International Meeting on Boron Chemistry, Leeds, 1974, *Pure Appl. Chem.* **39**, 455~74 (1974).

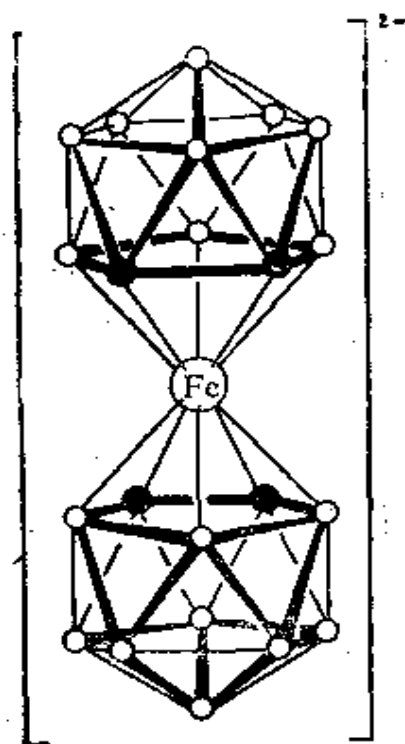
³⁷ K. P. Callahan and M. F. Hawthorne, New chemistry of metallocarboranes and metalloboranes, Second International Meeting on Boron Chemistry, Leeds, 1974, *Pure Appl. Chem.* **39**, 475~95 (1974).

³⁸ G. B. Dunks and M. F. Hawthorne, *Closo*-heteroboranes exclusive of carboranes, Chap. 11 in ref. 7, pp. 383~430.

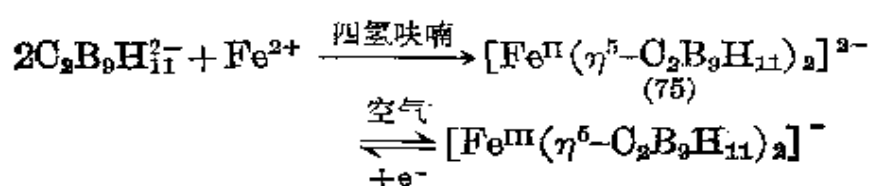
³⁹ K. P. Callahan and M. F. Hawthorne, Ten years of metallocarboranes, *Adv. Organometallic Chem.* **14**, 145~86 (1976).

⁴⁰ R. N. Grimes, Reactions of metallocarboranes, Chap. 2 in E. Becher and M. Tsutsui (eds.), *Organometallic Reactions and Syntheses* **6**, 63~221 (1977).

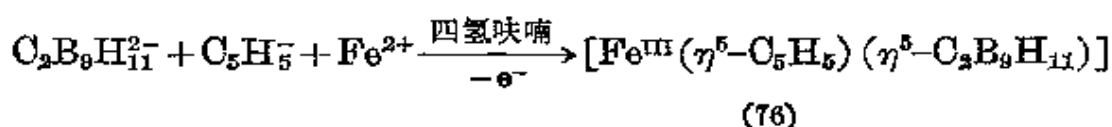
⁴¹ F. G. A. Stone, Synthetic applications of d^{10} metal complexes, *J. Organometallic Chem.* **100**, 257~71 (1975).



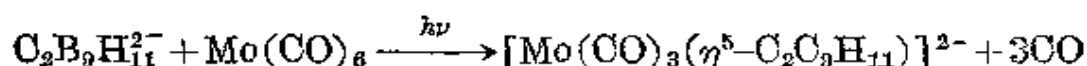
(75)



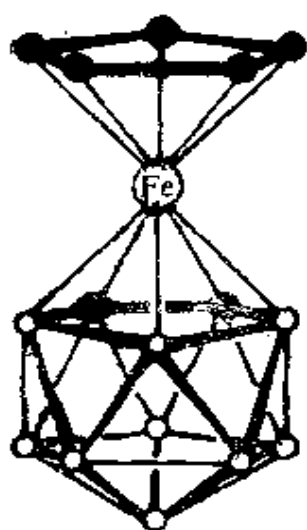
当反应在有 NaC_5H_5 存在时进行, 便得到紫红色的混配双层夹心状结构的配合物(76):



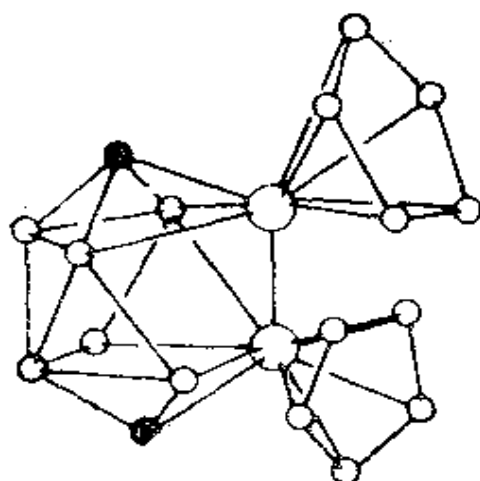
这个反应很普遍, 并且已经用于许多过渡金属。可以改用金属羰合物及其它配合物作为 $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ 的盖帽单元。例如,



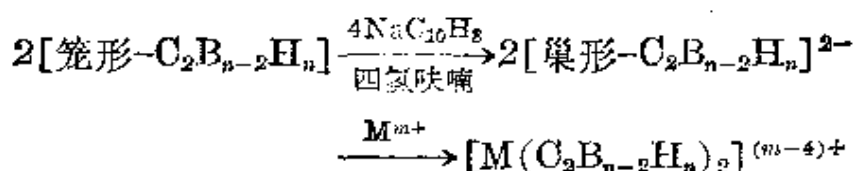
(ii) 多面体膨胀(1970年) 这需要笼形碳硼烷与强还原剂如四氢呋喃中的萘基钠作用, 使它获得2个电子而发生还原, 再与过渡金属试剂反应:



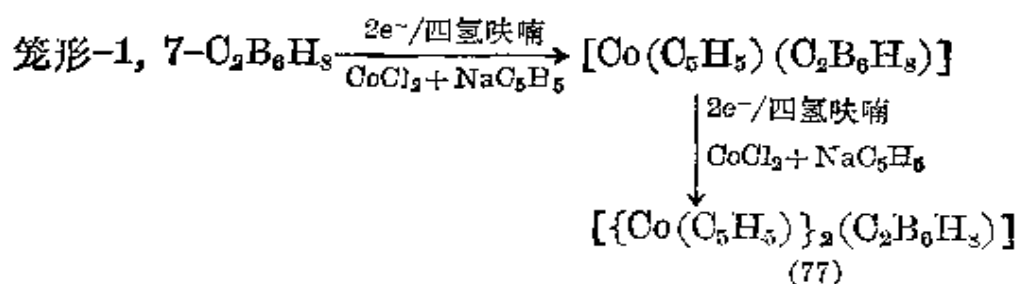
(76)



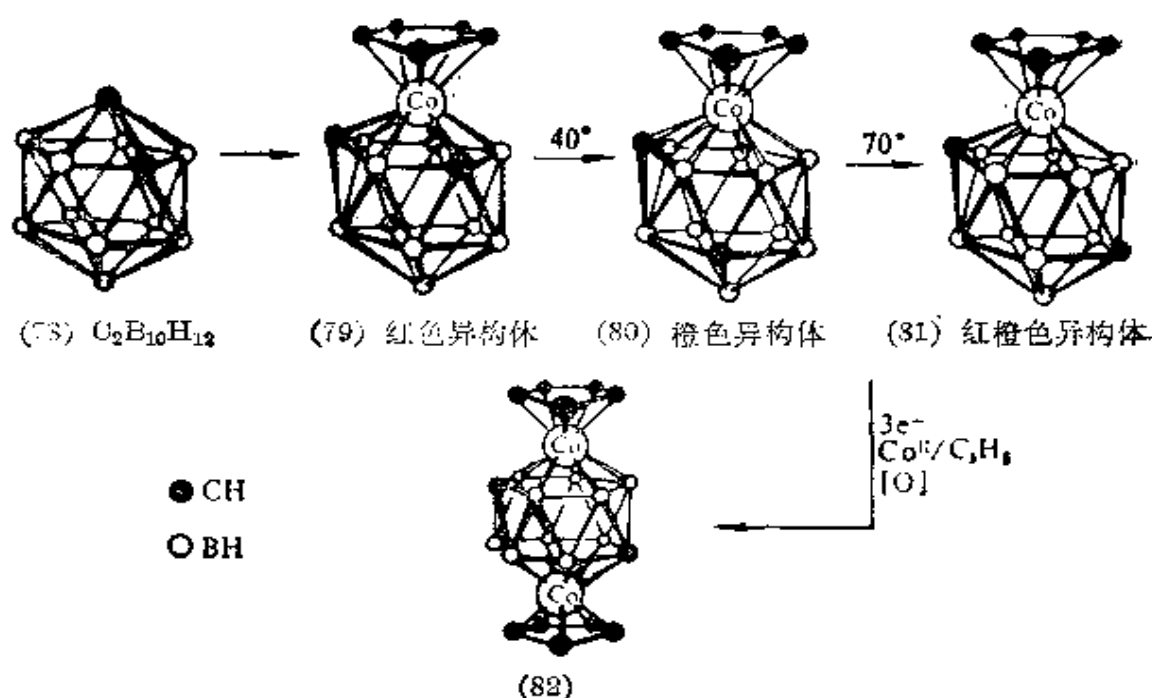
(77)



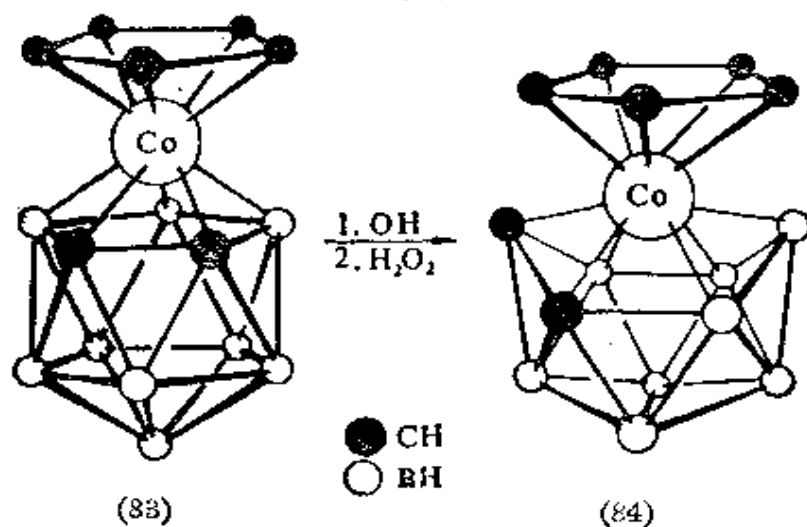
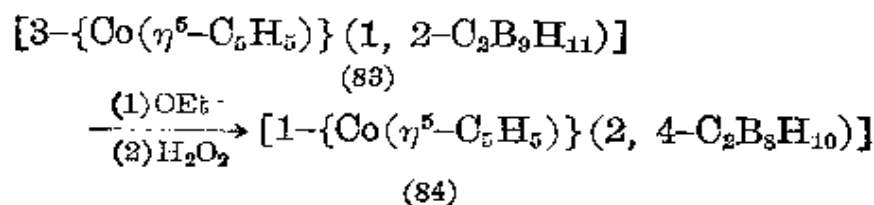
该反应是笼形碳硼烷相当普遍的反应，先是还原打开一个有 n 个顶点的笼形原子簇，随后引入金属以得到一个有 $(n+1)$ 个顶点的笼形原子簇。可能有大量变体产物生成，其中包括在原有的金属碳硼烷中再引入第二个金属中心进去。例如，



这种双金属 10 个顶点的原子簇经 X-射线衍射研究，表明其结构为 (77)。当使用二十面体碳硼烷 1, 2-C₂B₁₀H₁₂ 进行上述反应时，便产生第一种具有 13 个和 14 个顶点的多面体结构的超二十面体金属碳硼烷 (79) ~ (82)。人们观测到，具有 13 个顶点的单金属二碳硼烷易于发生异构，其异构体如下列图 (79) ~ (81) 所示。

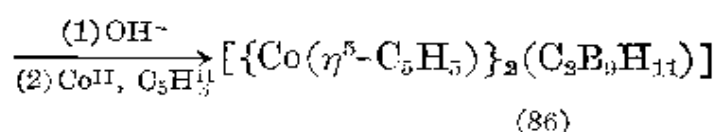
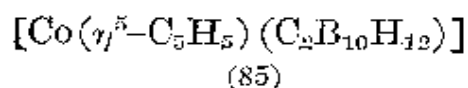


(iii) 多面体收缩(1972年) 这种方法是通过亲核的碱从笼形金属碳硼烷中完全除去一个 BH 基后的降解, 随后再将所得到的巢形金属碳硼烷配合物氧化, 使之封闭成比原来的笼形物少一个顶点的笼形化合物。例如,

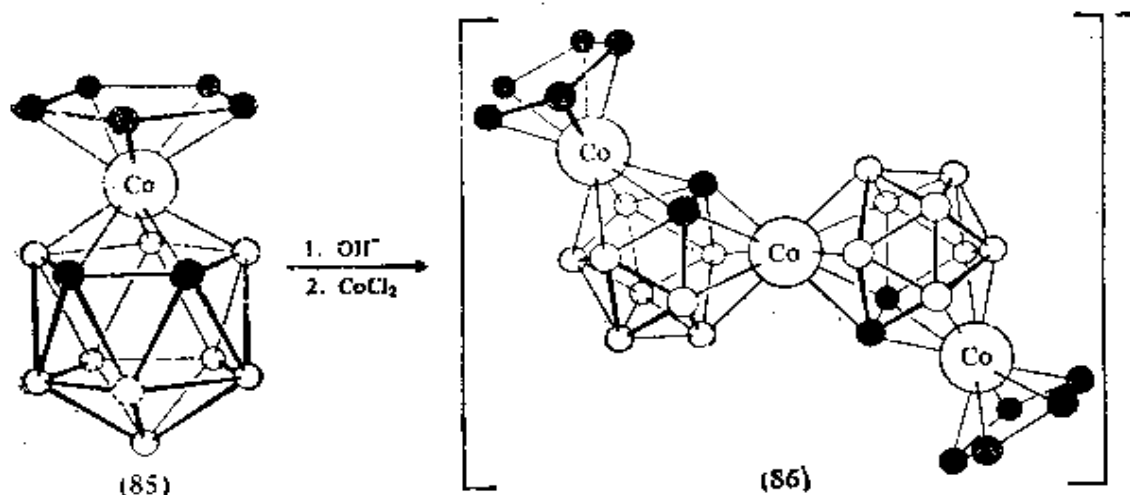


多面体收缩并不象多面体膨胀那样是制备金属碳硼烷的普遍方法,这是由于某些金属碳硼烷在这样的条件下会完全降解。

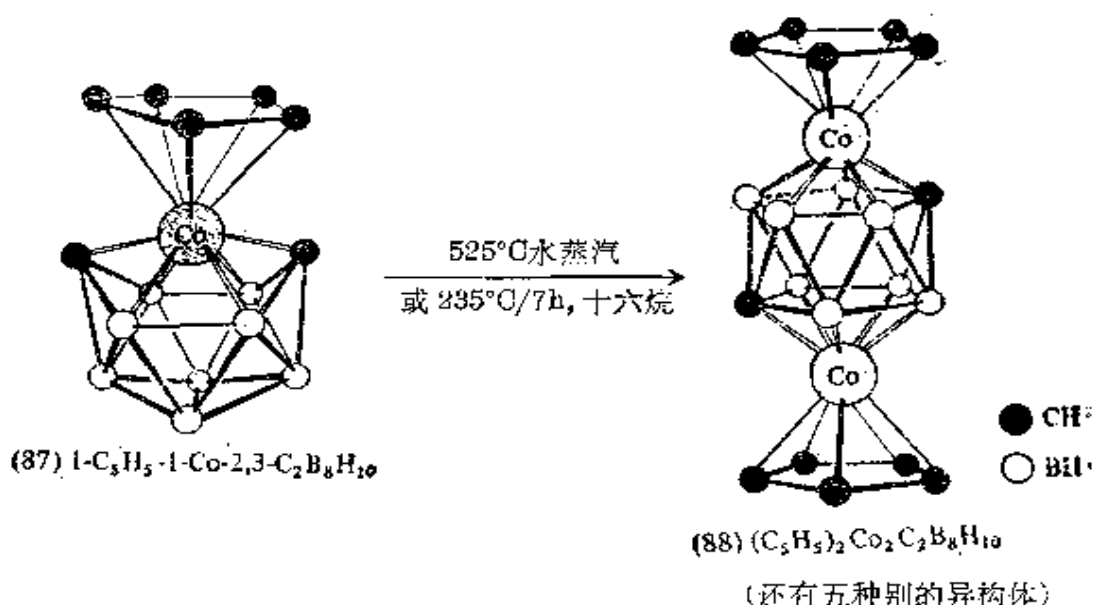
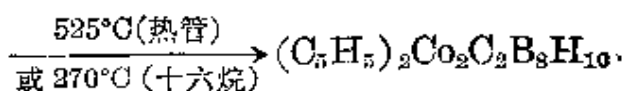
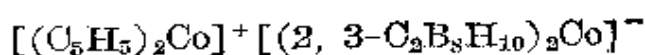
(iv) 多面体取代(1973年) 不改变原子簇的顶点数而用一个金属顶点代替一个 BH 顶点,就称之为多面体取代。它是多面体收缩方法的一个分支,即在降解除去 BH 单元之后是与过渡金属离子反应而不是与氧化剂反应。例如,



这种方法显然有可能用于制备混合金属如 (Co+Ni) 或 (Co+Fe) 的原子簇,而且还可以推广到制备更复杂的原子簇系列,如下图所示(被取代的硼原子用虚线圆圈表示);

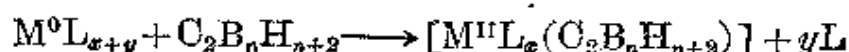


(v) 金属原子的热转换(1974年) 这种方法与巢形阴离子配位或多面体膨胀相比不太普遍,且经常不太有效。它包括原先存在的金属碳硼烷的热解和随后的原子簇膨胀,或类似于笼形碳硼烷自身的歧化 (§ 6.5)。通常得到的产物是混合物。例如,

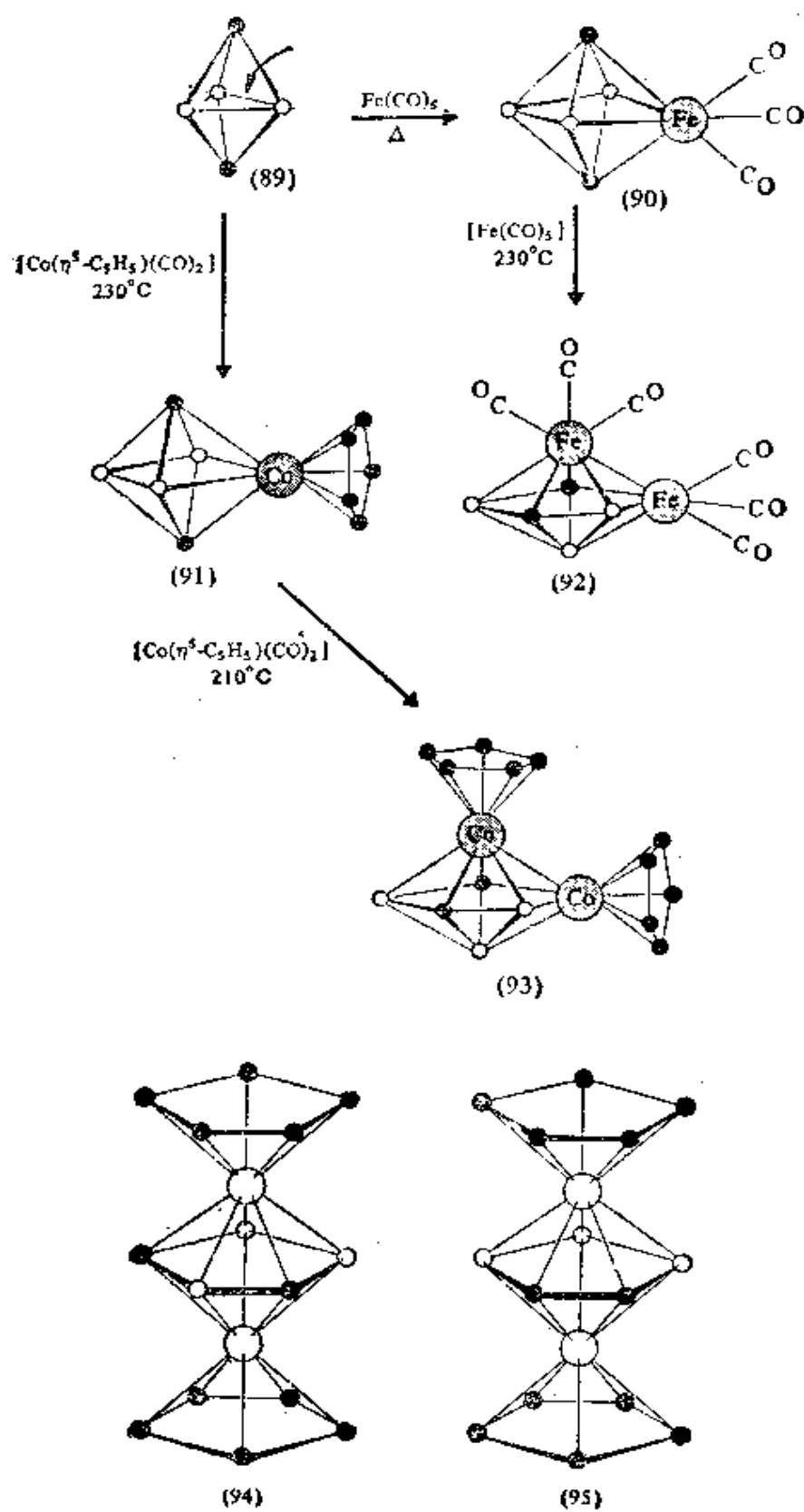


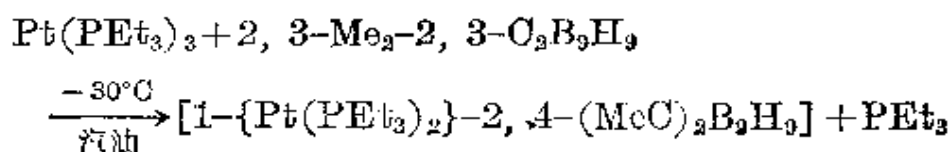
一种类似的方法(R. N. Grimes, 1973 年)是在加热情况下通过气相反应直接引入金属, 其典型反应如下页示意图所示(89~93)。1, 5-二碳代-笼形-戊硼烷(5) (见 89)与 $[Co(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]$ 反应还可得到一种具有 7 个顶点的笼形双金属碳硼烷(94) (它可以看成是三层夹心化合物的一个稀有例子)。另一种异构体(95)可以通过 $[Co(\eta^5-C_5H_5)](C_2B_4H_6)$ 的碱降解, 随后消去质子再用第二个 $[Co(\eta^5-C_5H_5)]$ 单元去取代而制得。³⁶大家会注意到, 在中心平面上化学式为 $C_2B_3H_5^-$ 的单元与 $C_5H_5^-$ 是等电子体。

(vi) 金属中心的直接氧化引入 (F. G. A. Stone 等人, 1972 年)⁴¹ 在特定的过程中可以将 Ni, Pd 和 Pt 亲核的零价衍生物直接引入笼形碳硼烷原子簇中, 这个过程中包括有电子从上述金属到笼架的完全转移:



这里, $L = PR_3, C_8H_{12}, RNC$ 等。一个典型的反应为:





许多新奇的簇合物, 包括混合金属簇合物在内, 现在已经用这种方法制出, 其结构有时出乎意料地比按简单的电子计算规则所预计的构型更为敞开。¹

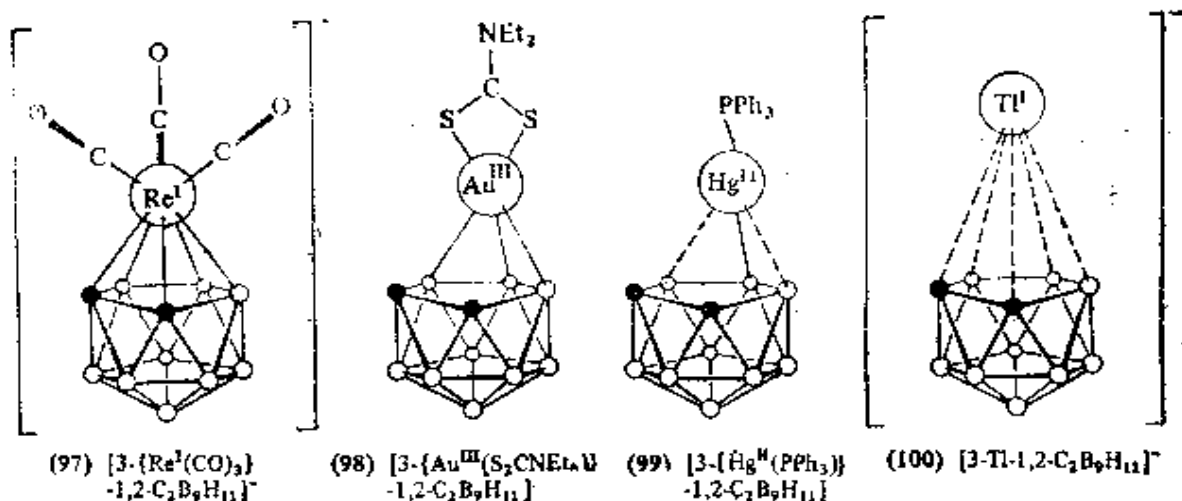
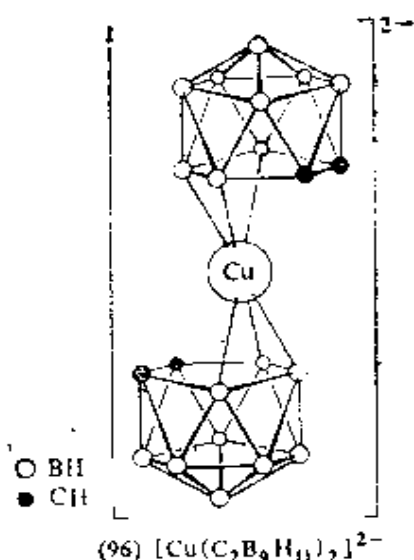
对于硼烷 (§ 6.4.2) 和碳硼烷 (§ 6.5) 所提出的电子计算规则的要点很容易推广到金属碳硼烷上 (见下面的专题资料)。例如 1, 2-C₂B₉H₁₁²⁺, 它可以看成是个 6 电子五齿配体, 对于它的双配合物来说, 已经发现“电子充足”(18 电子) 系统如包括 d⁸ 金属中心 (如 Fe^{II}, Co^{III} 或 Ni^{IV}) 的配合物具有对称的结构。在这些结构中, 金属原子与五角形面中的 2 个碳原子和 3 个硼原子的距离相等。对于“电子不足”的系统如包括 d³ 的 Ti^{II} (14 电子) 及 d³ 的 Cr^{III} (15 电子) 等的配合物来说, 同样也是对称结构, 不过此时金属与原子簇之间的键稍微长点。“电子过剩”配合物如 [Ni^{II}(C₂B₉H₁₁)₂]²⁻ 以及 Pd^{II}, Cu^{III} 和 Au^{III} 的相应配合物 (20 电子), 则观察到的是具有所谓“滑动夹心”结构 (96), 在这种结构中, 金属原子明显地靠近 3 个硼原子 (与 2 个碳原子相比)。有人认为, 这类似于 π-烯丙基与 3 个硼原子的成键, 在上述结构中更有可能是电子占据了金属和原子簇反键轨道, 从而使具有 12 个顶点的笼形结构打开成为假的巢形结构, 在这种结构中, 原子簇的 12 个原子占据了有 13 个顶点的多面体的 12 个顶点。^{41a} 类似的畸变体是伴随所使用的金属中心原子上电子对数目的增加而产生的, 而且似乎这些电子也可以, 至少是部分地可以提供作为骨架电子, 而

^{41a} D. M. P. Mingos, M. I. Forsyth, and A. J. Welch, X-ray crystallographic and theoretical studies on “slipped” metallocarboranes, *JCS Chem. Comm.* 1977, 605-7, See also G. K. Barker, M. Green, F. G. A. Stone, and A. J. Welch, *JCS Dalton* 1980, 1186-99; D. M. P. Mingos and A. J. Welch, *ibid.* 1674-81.

使笼形原子簇打开。⁴²原子簇逐级打开的最著名例子是 1, 2- $C_2B_9H_{11}^{2-}$ 与 $Re^I(d^6)$, $Au^{III}(d^8)$, $Hg^{II}(d^{10})$, $Tl^I(d^{10}s^2)$ 等形成的配合物, 如结构图 (97) ~ (100) 所示。所以 $Re^I(d^6)$ 形成的是有 12 个顶点的对称键合的原子簇 (97), 其 $Re-B$ 为 234 pm, $Re-C$ 为 231 pm。在 $Au^{III}(d^8)$ 配合物 (98) 中, 金属原子明显地更靠近 3 个硼原子 (221 pm), 而不是更靠近 2 个碳原子 (278 pm)。在 $Hg^{II}(d^{10})$ 配合物 (99) 中, 这种变形甚至更加明显, 而且金属原子是在 220 pm 处与 1 个硼原子形成“拟 σ 键”, 与其它 2 个硼原子 (252 pm) 有某种附加的然而微弱的相互作用, 但是两个 $Hg\cdots C$ 距离为 290 pm, 它们基本上没有键合作用。最后, 在 $Tl^I(d^{10}s^2)$ 配合物 (100) 中, Tl 原子比较对称地定位在敞开平面的上方, Tl 与原子簇之间的距离明显地超过了预期的共价 Tl^I-B 的距离 (约 236 pm); 最短的 $Tl-B$ 距离为 266 pm, 其余的两个 $Tl-B$ 为 274 pm, 两个 $Tl-C$ 为 292 pm, 所以该化合物在形式上可以看作是更接近于离子对 $[Tl^+(C_2B_9H_{11})^{2-}]^-$ 。

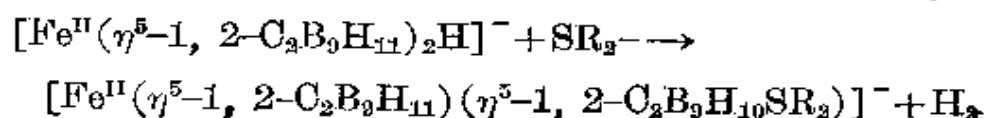
一般来说, 金属碳硼烷比之相应的金属茂的反应活性小得多 (比较稳定), 而且金属碳硼烷力图使过渡系中比较后面的过渡金属的较高氧化态稳定, 例如, 已知有 $[Cu^{II}(1, 2-C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$ 和 $[Cu^{III}(1, 2-C_2B_9H_{11})_2]^-$, 而铜的茂化物 $[Cu^{II}(\eta^5-C_5H_5)_2]$ 则没有。同样, Fe^{III} 和 Ni^{IV} 的碳硼烷衍生物极其稳定。相反, 金属碳硼烷力图使过渡系中前面的过渡元素的较低氧化态稳定, 而且确实

⁴² H. M. Colquhoun, T. J. Greenhough, and M. G. H. Wallbridge, *Progressive cage-opening in d^6 , d^8 , and $d^{10} s^2$ metallocarbaboranes: crystal and molecular structures of $[3-\{Hg(PPh_3)\}-1, 2-C_2B_9H_{11}]$ and $[PMePh_3][3-Tl-1, 2-C_2B_9H_{11}]$. *JCS Chem. Comm.* 1977, 737~8. see also H. M. Colquhoun, T. J. Greenhough, and M. G. H. Wallbridge, *JCS Chem. Comm.* 1976, 1019~20; 1977, 737~8; *JCS Dalton* 1979, 619~28; *JCS Chem. Comm.* 1980, 192~4; G. K. Barker, M. Green, F. G. A. Stone, A. J. Welch, and W. O. Wolsey, *JCS Chem. Comm.* 1980, 627~9.*



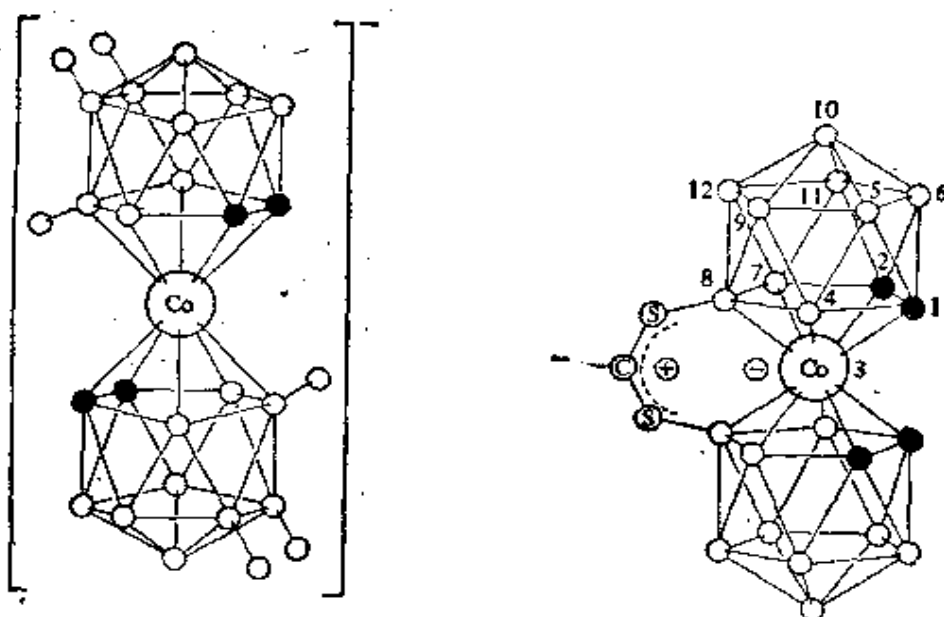
制成了 Tl^{II} , Zr^{II} , Hf^{II} , V^{II} , Cr^{II} 和 Mn^{II} 的配合物, 与这些元素的环戊二烯基衍生物一样它们不与 H_2 , N_2 , CO 或 PPh_3 反应。

用强酸可以使二茂铁质子化而生成阳离子 $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]^+$, 在该离子中, 质子与铁原子相连。同样, 利用 HCl 或 HClO_4 可以制备类似的 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-}1, 2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{H}]^+$, 这种质子化物种特别能以高的产率促进多面体硼原子的取代反应。例如, 用弱的 Lewis 碱(如二烷基硫化物)与上述质子化配离子的作用为:



在冰醋酸中,使相应的 Co^{III} 配合物溴代便得到六溴代衍生物 $[\text{Co}^{\text{III}}(\eta^5\text{-}8, 9, 12\text{-Br}_3\text{-}1, 2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]^-$ (结构 101), 其中亲电取代发生在最大限度地远离两个碳原子的三角形面上, 即发生在预期有最大电子密度的 3 个硼原子处。此外, 在 HCl/AlCl_3 存在的条件下, 用 OS_2 与 $\text{K}[\text{Co}(\eta^5\text{-}1, 2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ 进行酸催化反应, 便生成新奇的电中性化合物 $[\text{Co}(\eta^5\text{-}1, 2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2(8, 8'\text{-S}_2\text{CH})]$ (结构 102), 在这种化合物中, 两个二十面体上的 8, 8'-硼原子已经被硫取代, 这种多面体被一个 S_2CH^+ 桥连成一个阴阳离子结构。

各种各样大小原子簇的金属碳硼烷化学仍在迅速发展着, 而且可以预料会有一些更不寻常的反应出现。



(101) $[\text{Co}(\eta^5\text{-}8, 9, 12\text{-Br}_3\text{-}1, 2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]^-$ (102) $[\text{Co}(\eta^5\text{-}1, 2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2(8, 8'\text{-S}_2\text{CH})]$

金属碳硼烷及其它杂原子硼烷的电子计算规则

正如前面早已指出的那样, 每个骨架原子(氢除外)都用 3 个原子轨道(AO)在原子簇里成键。这样, 对于硼、碳及其它第二周期的元素来说, 还留下 1 个剩余的原子轨道与多面体外的一H, -X, -R 等成键。相反, 过渡元素总共有 9 个价层原子轨道(5 个 d , 1 个 s 和 3 个 p)。因此, 将 3 个原子轨

道提供给原子簇之后, 它们还有 6 个剩余的原子轨道可用于与外面的配体成键, 或者用于容纳未成键的电子。在笼形簇合物中, $(n+1)$ 个分子轨道需要 $(2n+2)$ 个来自原子 B, C 和顶点 M 的电子。在其最简单的形式中, 电子计算方法只需要骨架分子轨道和电子总数, 而不需要假设轨道杂化或形式上的氧化态。例如, 电中性的 $\{\text{Fe}(\text{CO})_9\}$ 里铁有 8 个电子和 9 个原子轨道, 由于 3 个原子轨道与 3 个 CO 成键, 3 个原子轨道用于原子簇成键, 所以剩余 3 个原子轨道, 它们可以容纳铁的 6 个(没成键的)电子, 铁剩下的两个电子则用于原子簇成键。因此, 与 $\{\text{CH}\}$ 不同, 电中性的 $\{\text{Fe}(\text{CO})_9\}$ 正好与 $\{\text{BH}\}$ 等价[而 $\{\text{CH}\}$ 给原子簇提供的是 3 个电子]。其它原子团如 $\{\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}$ 和 $\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}$ 显然与 $\{\text{Fe}(\text{CO})_9\}$ 也是等价的。

另一种定性地计算等价的方法是, 将形式氧化态分配给配合物的金属部分, 并将这种键合物看成是由碳硼烷配体配位形成的配合物。例如, 将 $\{\text{Fe}(\text{CO})_9\}^{2+}$ 看成是 Fe^{3+} 与一个环碳硼烷的环 $\{\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\}^{2-}$ 以 η^6 成键的配合物。类似上述这种情况, 只有当阴离子配体能完全作为一种独立实体存在时, 这种观点才可以接受。但是, 对于大多数的金属碳硼烷来说, 其“配体”并不能以独立的物种存在。因而所假设的阴离子电荷及金属的氧化态就显得有些不合适了。因此, 建议将金属碳硼烷的簇合物当作一个单一的共价键结合物结构来处理, 而不必人为地区分簇合物的金属部分及其余部分, 然后可以明确地根据电中性原子及连接的原子团作电子计算。

下面这条规则可以加到碳硼烷结构的一般法则 (§ 6.5) 中去, 即在金属碳硼烷里, M 原子力图占据配位数较高的顶点; 当然, 这并不排除 M 去占据配位数较低的顶点, 特别是在受动力学控制的合成中是这样。但是, 当异构成为较稳定的构型时, 则通常是 M 向配位数较高的顶点转移。

除了碳之外, 其它主族元素的原子也可以出现在杂原子硼烷簇合物中, 而且很容易将电子计算规则推广到这些簇合物中。¹⁶ 因此, 既然每个 $\{\text{BH}\}$ 提供 2 个电子, 而每个 $\{\text{CH}\}$ 提供 3 个电子给原子簇, 那么每个 $\{\text{NH}\}$ 或 $\{\text{PH}\}$ 就提供 4 个电子, 每个 $\{\text{SH}\}$ 就提供 5 个电子, 每个 $\{\text{S}\}$ 就提供 4 个电子给原子簇, 等等。例如, 已知有下列几种具有 10 个顶点的硫硼烷(及其等电子体): 笼形-1- $\text{SB}_9\text{H}_9(\text{B}_1^0\text{H}_9^{2-})$, 巢形-6- $\text{SB}_9\text{H}_{11}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 和蛛网形-6- $\text{SB}_9\text{H}_{12}(\text{B}_{10}\text{H}_{11})$ 。同样, 有 12 个、11 个和 9 个顶点的硫硼烷的结构就类似于骨架电子数相同的硼烷及碳硼烷的结构, 在每种情况下, 硫原子除将 4 个电子提供给骨架外, 还向多面体外向提供一对孤电子对。

6.7 卤化硼

硼形成大量的二元卤化物, 其中同种卤素的三卤化物最为稳定, 并得到最广泛的研究。它们可以看成是一个同系物 B_nX_{n+2} 中的第一种成员($n=1$)。所有四种卤素的第二种成员 B_2X_4 也是知道的, 但是只有氟才形成含有 BX_2 基的更高的耦合物: B_3F_5 , $B_4F_6 \cdot L$, B_8F_{12} (§ 6.7.2)。氯则形成一系列电中性的笼形多面体化合物 B_nCl_n ($n=4, 8 \sim 12$), 我们还知道几种溴 ($n=7 \sim 10$) 和碘 (如 B_9I_9) 的类似化合物。此外, 还有大量不挥发的低卤化物 (特别是 Br 和 I 的), 但是它们的化学计量关系不确定, 其结构也未确定。

6.7.1 三卤化硼

三卤化硼是挥发性的、十分活泼的单分子化合物, 它们的双聚倾向不易察觉 (在 20 K 的 Kr 基体分离实验中可能例外) ①。在这方面它们类似于有机硼烷 BR_3 , 但明显地不同于乙硼烷 B_2H_6 和铝的卤化物 Al_2X_6 及铝的烷基化物 Al_2R_6 (§ 7.3.6)。三卤化硼的某些物理性质列于表 6.3 中, 其熔点及挥发性的变化与母体卤素

表 6.3 三卤化硼的某些物理性质

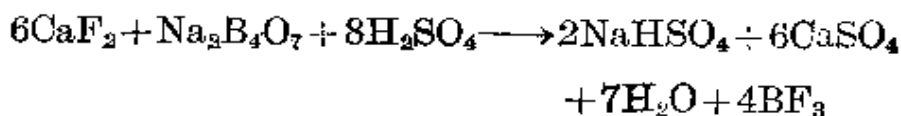
性 质	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
熔点/ $^{\circ}C$	-127.1	-107	-46	49.9
沸点/ $^{\circ}C$	-99.9	12.5	91.3	210
$r(B-X)/pm$	130	175	187	210
$\Delta H_f^{\circ}(298K)/kJ \cdot mol^{-1}(\text{气体})$	-1123	-408	-208	+
$E(B-X)/kJ \cdot mol^{-1}$	646	444	368	267

① 最近, 对 $-131^{\circ}C$ 的 BF_3 晶体结构的测定表明, BF_3 晶体中存在着微弱的分子间相互作用, 从而形成三维网状结构; ②每个硼具有三角双锥对称性, 在三角形平面内硼与三个氟紧密地键合, 彼此相距 129 pm, 同时在轴向与邻近的 BF_3 分子中的氟原子作用较弱, 彼此相距 270 pm。

的平行; 室温下 BF_3 和 BCl_3 是气体, BBr_3 是挥发性液体, BI_3 是固体。

所有这四种三卤化硼全都是 D_{3h} 对称的平面三角形分子, XBX 夹角为 120° [图 6.24(a)]。原子间的距离 B—X 明显地小于所预期的单键距离, 对此是用有明显的 $p_\pi-p_\pi$ 相互作用来解释的 [图 6.24(b)]。然而, 这种 π 键的程度随卤素原子序数的增大是增加或减少还有不同的意见, 这可能是由于使用了不同的判据 (轨道重叠程度, π -键所占百分比, π 电荷由 X 向 B 的转移量, π -键的能量或者由平面形 BX_3 变成四面体形 LBX_3 的重排能量等等)。⁴⁴ 例如, 很可能 π -电荷由 X 向 B 的转移程度按照 $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ 的顺序增加, 但是 π 键能量的实际值却是相反的顺序 $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BI}_3$, 原因在于同类物中物种越轻键能越大。确实, BF_3 的平均键能为 $646 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 它是最强的已知“单”键。倘若这个键能的 $x\%$ 是由于 π 键造成的, 即使 B—I 键能的 $2.4x\%$ 是由于 π 键造成的, 那么 BI_3 中 π 键能的绝对值也会比 BF_3 的小。这种观点是比较重要的一种观点, 因为三卤化物的化学是由这种轨道相互作用所支配的。

BF_3 广泛地用作各种工业过程的催化剂 (§ 6.7.1), 它可以用氟石与浓 H_2SO_4 作用使硼酸盐氟化或氧化硼氟化来大规模地制取:



⁴³ D. Mootz and M. Steffen, Boron trifluoride: crystal structure of a metastable phase, *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)*, **19**, 483~4 (1980).

⁴⁴ 某些关键性资料可从下列文献中查到: D. R. Armstrong and P. G. Perkins, The ground-state properties of the Group III trihalides, *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 1218~22; and in M. F. Lappert, M. R. Litzow, J. E. Podley, P. N. K. Riley, and A. Tweedale, Ionization potentials of boron halides and mixed halides by electron impact and by molecular orbital calculations, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 3105~10.

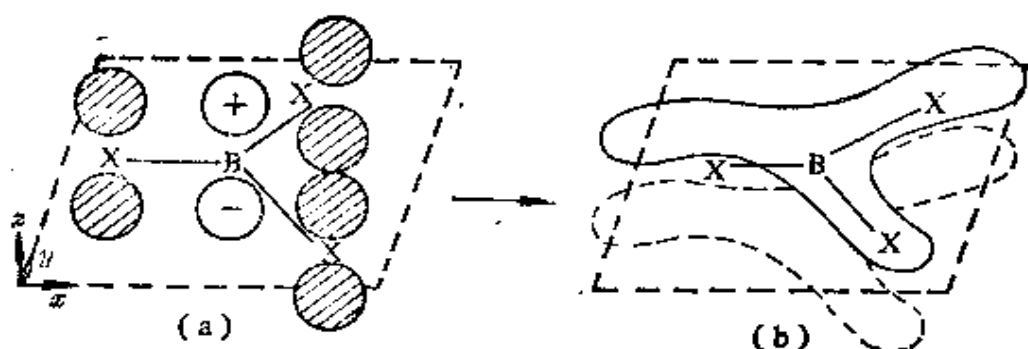
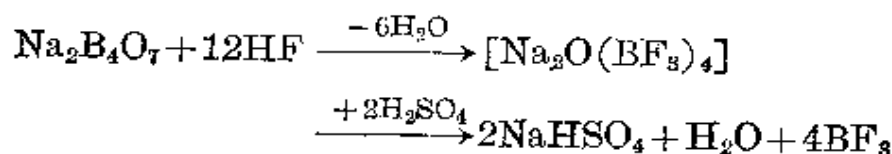


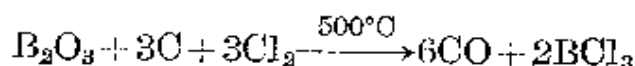
图 6.24 BX_3 中 $p\pi-p\pi$ 相互作用

(B 原子上的“空” p_z 轨道与 3 个 X 原子上的 3 个充满的 p_x 轨道之间发生 $p\pi-p\pi$ 相互作用, 从而形成一个与分子平面成 π 对称的成键分子轨道。)

用较现代的“两步法”能得到更高的产率:



实验室规模的纯 BF_3 最好是由四氟硼酸叠氮盐的热分解来制备 (如 $PhN_2BF_4 \rightarrow PhF + N_2 + BF_3$)。在碳存在的情况下, 使硼的氧化物直接卤化, 能以工业规模地制备 BCl_3 和 BBr_3 。例如,



实验室制取纯净的 BCl_3 和 BBr_3 是利用 BF_3 与 Al_2X_6 间的卤素交换作用。用单质 I_2 在 $125^\circ C$ (或 $200^\circ C$) 下处理 $LiBH_4$ (或 $NaBH_4$) 能以较高的产率制成 BI_3 。 BBr_3 和 BI_3 受光或受热时都会分解, 并释放出游离的卤素, 它们都可以用 Hg 或 Zn/Hg 处理而加以提纯。

混合简单的 BX_3 会发生迅速的卤素混配或重新分配反应, 而且硼的混配卤素化合物 BX_2Y 和 BXY_2 已经为振动光谱、质谱或利用 ^{11}B (或 ^{19}F) 的核磁共振光谱所鉴定。其中核磁共振光谱的一个极好例子如图 6.25 所示, 在这里所观察到的不仅有物种 $BF_{3-n}X_n$ ($n=0, 1, 2$), 而且还有硼的三种卤素混配的卤化物

BFClBr 。⁴⁵ 诸物种的平衡浓度不是一个固定值(平衡常数在 0.5 和 2.0 之间), 由于平衡无论从哪个方向都能很快(1s)地建立, 所以不可能分离出纯的混配卤素化物。相应的体系 $\text{RBX}_2/\text{R}'\text{BY}_2$ (及 $\text{ArBX}_2/\text{Ar}'\text{BY}_2$) 也能交换 X 和 Y, 但并不交换 R (或 Ar)。

卤化硼的卤素混配机理可能涉及到 4-中心过渡态(图 6.26)。与这一观点相符合的是, 配合物如 Mo_2OBX_3 或 Mo_2NBX_3 在没有游离 BX_3 的情况下, 在室温或即使在室温以上都不混配⁴⁶ (参看 CFCl_3 , CF_2Cl_2 等的稳定性)。此外, 对预期能形成较强 σ 键的化合物(如 R_2NBX_2) 来说, 卤素交换也慢得多(数天或数周)。

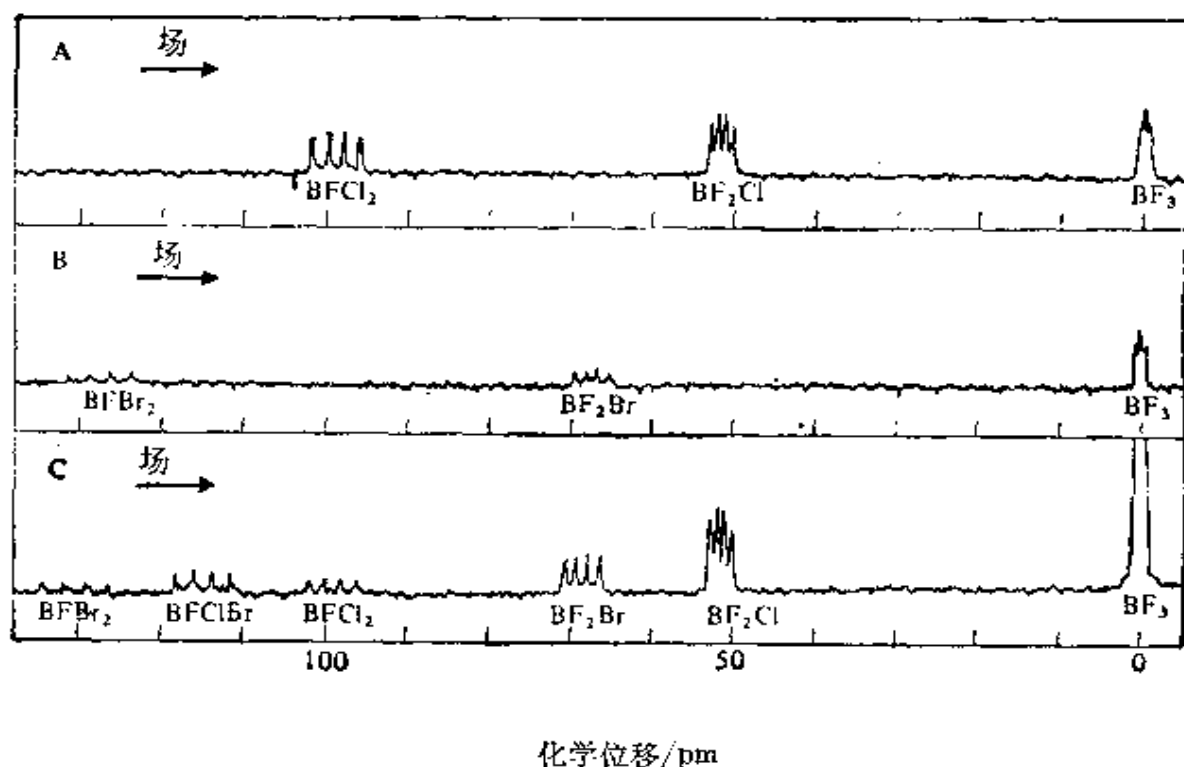


图 6.25 卤化硼混合物的氟-19 核磁共振谱
(该图表明存在着混合的氟卤代硼烷)

⁴⁵ T. D. Coyle and F. G. A. Stone, NMR studies on mixed boron halides: detection of the new halide BBr ClF , *J. Chem. Phys.* **32**, 1892~3 (1960).

⁴⁶ J. S. Hartman and J. M. Miller, Adducts of the mixed trihalides of boron, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **21**, 147~77 (1978).

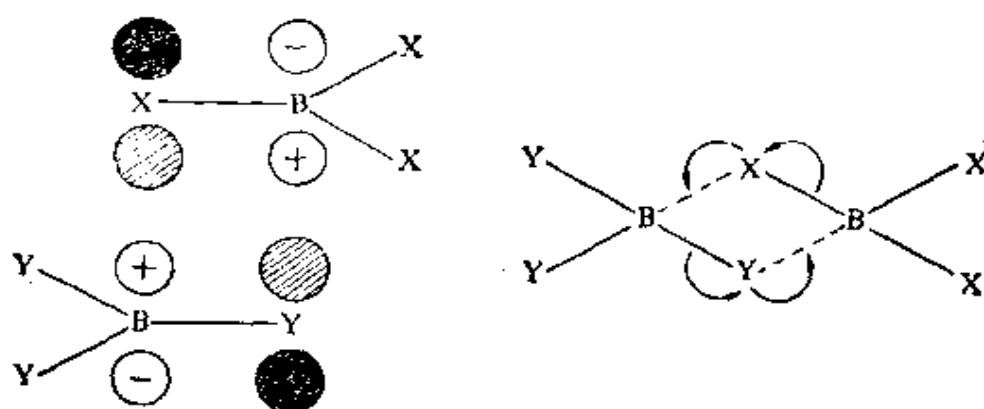
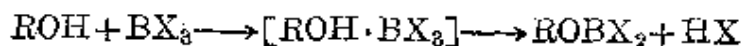


图 6.26 有助于说明三卤化硼混配反应的 4-中心机理图解

三卤化硼能与许多具有独电子对的分子(即配体, Lewis 碱)形成很多分子间加合物。这样的加合物非常重要, 因为有可能用它们详细地研究成键和断键的过程, 并可能研究这一过程对分子的其余部分所产生的影响(见下列专题资料)。四卤硼酸盐 BX_4^- 是一个特例(其中 X^- 作为配体), 它们与 BH_4^- (§ 6.4.4), CH_4 和 OX_4 是等电子体。将适当的金属氟化物加到没有溶剂的或在非水溶剂(如 HF , BrF_3 , AsF_3 或 SO_2)中的 BF_3 里, 便迅速地形成 BF_4^- 的盐。在水溶液中, 碱金属盐 MBF_4 对水解作用十分稳定。某些分子型氟化物如 NO_2F 和 $RCOF$ 与 BF_3 也能发生类似的反应。B—F 键明显地由 BF_3 中的 130 pm 加长到 BF_4^- 中的 145 pm。其它卤素的四卤硼酸盐均不太稳定, 但是可以用大的阳离子(如 Rb, Cs, 吡啶鎓, 四烷基铵及三苯基碳鎓等)制备它们。

影响授体-受体配合物稳定性的因素

对于某一给定的配体来说, 加合物 LBX_3 的稳定性通常按 $BF_3 < BCl_3 < BBr_3 < BI_3$ 的顺序递增, 这可能是由于从平面形向四面体形重新排列 (§ 6.7.1) 时失去的 π 键不足以被预期的电负性效应所补偿。然而, 如果该配体有一个直接键合在授体原子上的氢原子, 则所产生的配合物易于使 B—X 键发生质子解反应。例如,



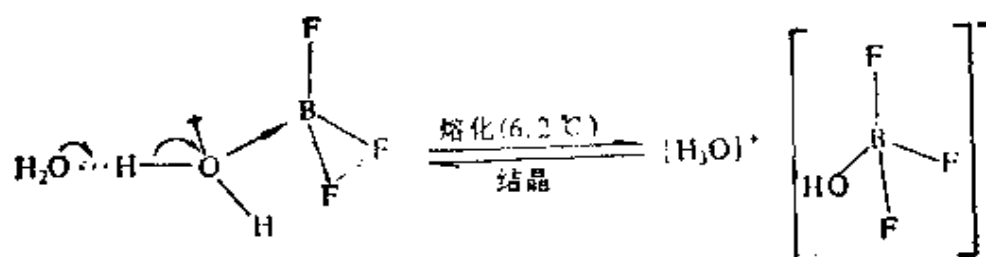
在这样的情况下, 很强的 $B-F$ 键能确保 BF_3 的配合物比其它的合作物更稳定。例如, BF_3 与 H_2O , $MeOH$, Me_2NH 等形成稳定的配合物, 而 BCl_3 则与这些物质迅速反应, 生成 $B(OH)_3$, $B(OMe)_3$ 和 $B(NMe_2)_3$ 。 BBr_3 及 BI_3 的这种质子解反应有时极其猛烈。甚至醚也可以被 BCl_3 分解, 生成 $ROCl$ 和 $ROBCl_2$ 等。

对于给定的 BX_3 来说, 其配合物的稳定性取决于: (a) 授体原子的化学性质; (b) 配体上极性取代基的存在; (c) 空间效应; (d) 配体与受体的化学计量比; (e) 聚集状态。因此, 大多数加合物都含有作为授体原子的 N , P , As , O 或 S , 或者含有卤离子 X^- 及氢阴离子 H^- 。 BX_3 (而不是 BH_3) 可以划分成 a -型受体, 它与 N , O 和 F 的配体要比与 P , S 和 Cl 的配体形成更强的配合物。然而, 配合物并不限于这些传统的主族授体原子, 继 D. F. Shriver 的研究工作(1963年)之后, 已经描述过许多授体原子是过渡金属的配合物, 如 $[(C_5H_5)_2HfW^{IV} \rightarrow BF_3]$, $[(Ph_3P)_2(CO)ClRh^I \rightarrow BBr_3]$, $[(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2Rh^I(BCl_3)_2]^+$, $[(Ph_2P)_2(CO)ClIr^I(BF_3)_2]$ 及 $[(Ph_3P)_2Pt^0(BCl_3)_2]$ 等。研究这类配合物的取代作用表明, BF_3 是一种比 BCl_3 较弱的受体。

极性取代基对配体的影响遵循所预期的基团电负性顺序, 例如, 授体提供电子的能力按 $NMe_3 > NEt_2Cl > NMeCl_2 \gg NCl_3$ 的顺序减小。当然, 空间效应也可以限制电子授体的强度。例如, 尽管吡啶 C_5H_5N 是比 $2-MeC_5H_4N$ 和 $2,6-Me_2C_5H_3N$ 还弱的碱(质子受体), 但当受体是 BF_3 时, 由于 α -Me 基的空间拥挤而阻止 BF_3 靠近授体原子, 结果实际上出现了相反的顺序。此外, 空间效应在决定 BF_3 醚盐的稳定性按 C_4H_8O (四氢呋喃) $> Me_2O > Et_2O > Pr_2O$ 的顺序减小时也起主要作用。

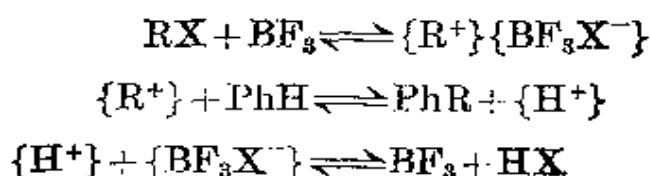
化学计量比及聚集状态的影响更难以理解。乍看起来, 不清楚为什么只有一个空轨道的 BF_3 不仅能形成 $BF_3 \cdot H_2O$, 还会形成更稳定的 $BF_3 \cdot 2H_2O$ 。同样, 也不明白为什么 BF_3 与 ROH , $RCOOH$ 的 1:2 的配合物总比 1:1 的配合物更加稳定。在这种固体中, 第二个分子的配体是靠氢键结合的, 如 $BF_3 \cdot OH_2 \cdots OH_2$, 然而, 在熔点 $6.2^\circ C$ 以上该化合物便熔融, 而且配位键形成的作用会引起配体内电子分配的巨大变化而引起离子化, 该化合物实际上象一种熔融盐而完全离解:⁴⁷

⁴⁷ N. N. Greenwood and R. L. Martin, Boron trifluoride coordination compounds, *Qr. Revs.* **8**, 1~39(1954).



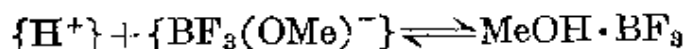
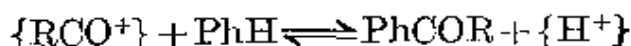
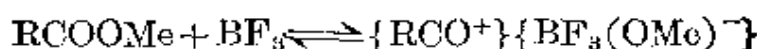
因此,较稳定的 1:2 配合物可看成是与 H_3O^+ , ROH_2^+ 等的形成有关,而稳定性较低的 1:1 配合物 HBF_3OH , HBF_3OR 则与某些其它无水含氧酸如 H_2CO_3 的不稳定类似。这种水合物的熔点基本上是一种氢键分子型固体向另一种离解成离子的液体之间的转化温度。相反方向的转化发生在晶体 $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ 熔化生成分子型的 PCl_5 (§ 12.3.3) 时,此外还知道这种反方向转化的几种其它的例子。配位作用可以明显地改变键合类型的这一事实并不使人意外,经典的例子是 $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{c})$, 它是 1774 年由 J. Priestley 首次观察到的。

三卤化硼作为工业试剂的重要性一部分是归之于它们用于制备晶体硼 (§ 6.2.2), 但主要在于它们能够催化各种各样的有机反应。⁴⁶ BF_3 用得最广, 而 BCl_3 只在特殊情况下才使用。由于需要与反应物等物质的量的 BF_3 , 所以许多反应是 Friedel-Craft 型反应, 而且可能不是严格的催化反应。目前还不能完全理解这种机理, 但一般认为, 在多数情况下离子型中间体是由于 BX_3 配合物的形成而生成或促成的, 这样产生的阳离子对反应物进行亲电进攻, 从而完成了该过程。例如, 在芳香烃的 Friedel-Craft 型烷基化中:

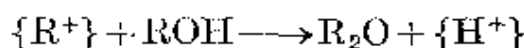
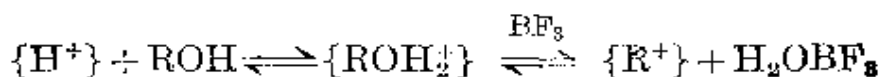


类似地, 酮则是借助酰基碳鎓离子制备的:

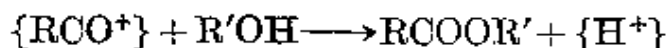
⁴⁶ G. Olah (ed.), *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Interscience, New York, 1963 (4 vols).



这些离子的存在已经有许多资料证明⁴⁷：



对于羧酸的酯化也提出过类似的机理：



芳香化合物的硝化或硫化作用可能是通过形成硝酰阳离子或磺酰阳离子而发生的：



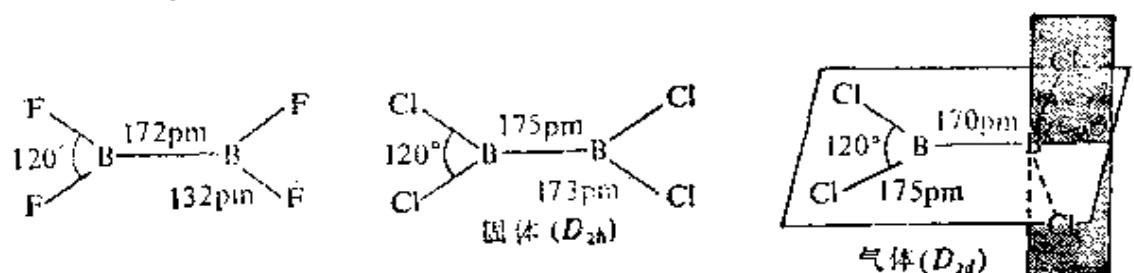
烯的聚合，以及烷和烯的异构都是在有催化剂（如 H_2O ）的情况下才发生的，而烃的裂解最好是用 HF 作催化剂。这种裂解反应在石油工业中有着较大的工业意义。

6.7.2 硼的低卤化物

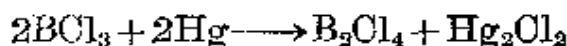
B_2F_4 （熔点 -56°C ，沸点 -34°C ）是一种平面 D_{2h} 结构，具有一个相当长的 B—B 键，在这方面，它类似于与其恰好是等电子体的草酸根离子 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 及 N_2O_4 。

B_2Cl_4 晶体（熔点 -92.6°C ）具有同样的平面 D_{2h} 结构。但在气相（沸点 65.5°C ）时， B_2Cl_4 却采取的是交错的 D_{2d} 构型，绕着分子中 B—B 键转动受到一定阻碍（ $\Delta E_{\text{转动}}$ 为 $7.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）。气态 B_2Br_4 分子的结构也是 D_{2d} ，B—B 键长为 169 pm ， $\Delta E_{\text{转动}}$ 为 12.8

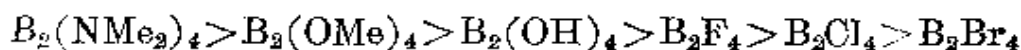
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 B_2I_4 大概与此类似。



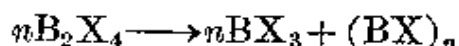
B_2Cl_4 是 B_2X_4 系列化合物中首先被制得的化合物,因而也研究得最多。它最好是由 BCl_3 蒸气通过汞电极或铜电极间的放电来制备:



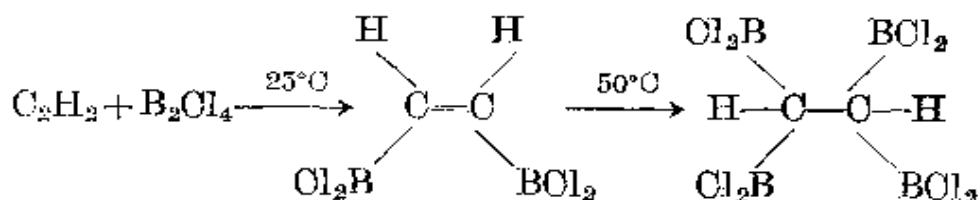
该反应之所以能进行是由于形成 $\{\text{BCl}\}$ 中间体,然后中间体 $\{\text{BCl}\}$ 插到 BCl_3 的一个 $\text{B}-\text{Cl}$ 键中而直接得到产物 B_2Cl_4 。另一种方法是借助于更稳定的 $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ (见下页反应示意图)。这些化合物的热稳定性强弱次序是与取代基和硼原子之间所预期形成的 $p\pi-p\pi$ 键顺序一致的:



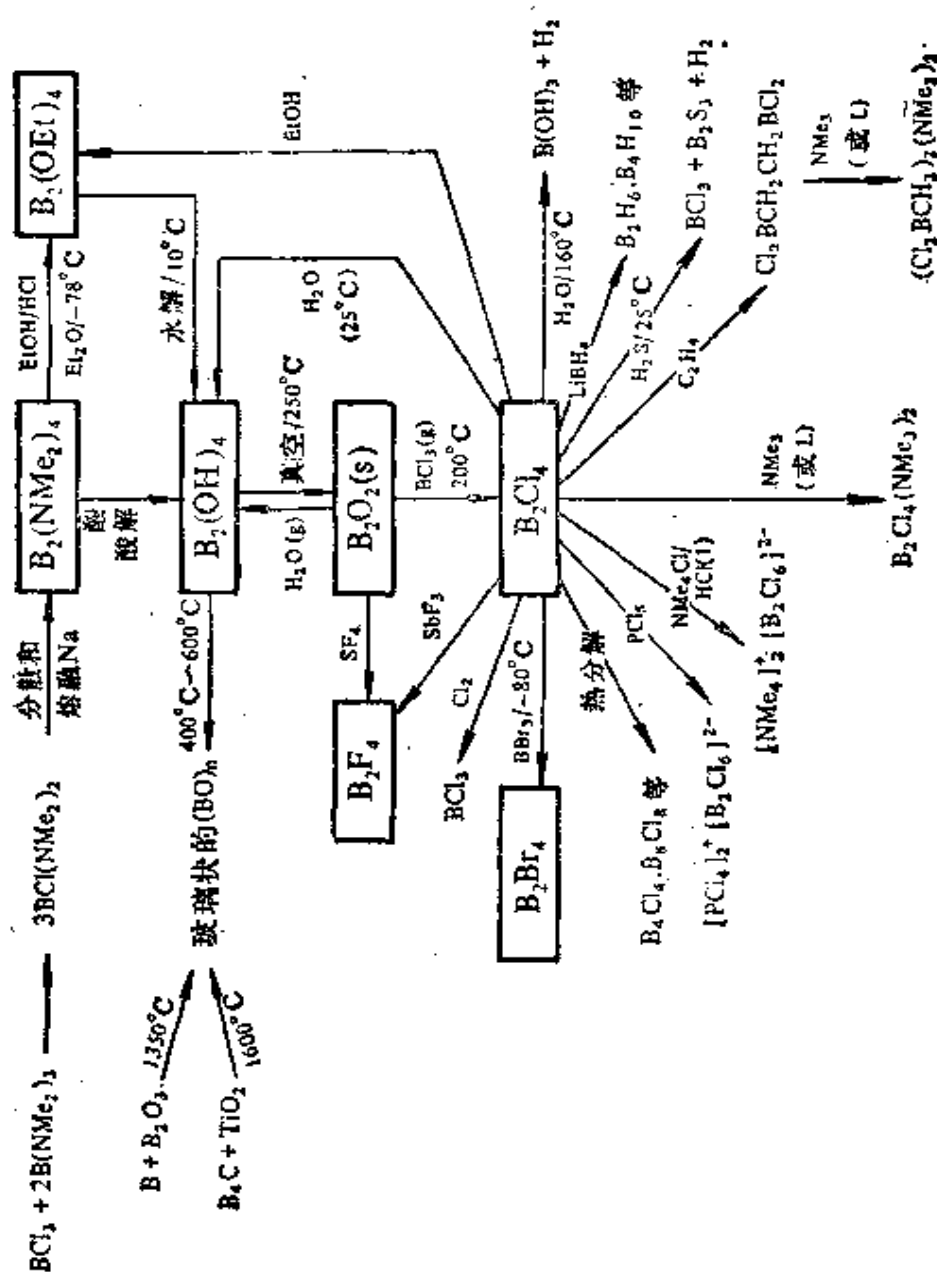
这些卤化物的稳定性比对应的 BX_3 弱得多,最稳定的 B_2F_4 在室温下以每天约 8% 的速率分解。 B_2Br_4 在室温下十分迅速地歧化,以致很难提纯它:



化合物 B_2X_4 在空气中自燃,与 H_2 反应生成 BHX_2 , B_2H_6 和相应的卤化氢,它们与 Lewis 碱形成加合物 ($\text{B}_2\text{Cl}_4\text{L}_2$ 比 $\text{B}_2\text{F}_4\text{L}_2$ 更稳定),还使 $\text{C}=\text{C}$ 多重键加成,例如,

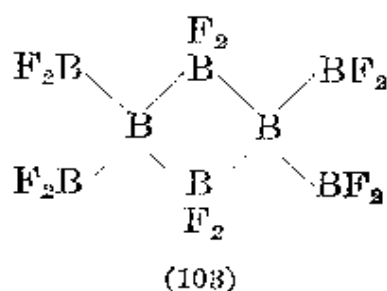
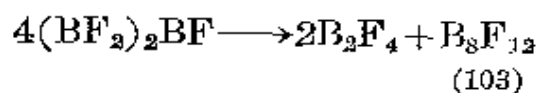


B_2Cl_4 的其它反应如下页示意图所示,其中许多反应对 B_2F_4 来说



也能发生。

当 BF_3 在 1850°C 和低于 133Pa 的压力下通过晶体硼时, 便以高产率地获得活泼的气体 BF (气体 BF 在 -196°C 时凝聚)。BF 与 BF_3 共同凝聚便得到 B_2F_4 , 然后得到 B_3F_5 即 $\text{F}_2\text{B}-\text{B}(\text{F})-\text{BF}_2$ 。不过, B_3F_5 并不稳定, 在 -50°C 以上便歧化:



黄色化合物 B_8F_{12} 似乎具有类似于乙硼烷的结构(103), 它与各种各样的配体(如 CO , PF_3 , PCl_3 , PH_3 , AsH_3 和 SMe_2)作用很容易发生对称裂解而得到加合物 $\text{L} \cdot \text{B}(\text{BF}_2)_3$, 这些加合物于室温下在没有空气和水汽时是稳定的。

B_2Cl_4 和 B_2Br_4 在中等温度下热分解, 便得到一系列笼形卤代硼烷 B_nX_n (这里, 对 Cl 来说 $n=4, 8\sim 12$, 对 Br 来说 $n=7\sim 10$)。 B_4Cl_4 是一种淡黄绿色的固体, 具有规则的笼形四面体结构 [图 6.27(a)]。与笼形硼烷 $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ 相比, 它的电子严重不足, 其键合方式是在四面体的四个面上形成定域的 3-中心键, 外加与 4 个氯原子上对称性适当的 p 轨道形成的 p_π 相互作用: 来自 4 个 $\{\text{BCl}\}$ 基的用于骨架成键的 8 个电子充满 4 个 A_1 和 T_2 成键分子轨道, 还有两个外加的 E 成键分子轨道, 它们有适当的对称性以便与 Cl 的 p_π 轨道组合。 B_8Cl_8 (暗红色或紫色的晶体) 具有由笼形 $-\text{B}_8$ 原子簇组成的不规则十二面体形 (双帽形) 排列 [图 6.27(b)], 它有 14 个相距范围在 $168\sim 184\text{pm}$ 的 B—B 键和 4 个

明显较长的相距为 193~205 pm 的 B—B 键。 B_9Br_9 是特别稳定的化合物,当气态 BBr_3 在铜屑存在时进行无声放电,便可以生成这种暗红色的晶体,同时还生成其它一些低溴化物($n=7\sim10$)。在 200°C 下,此时其它产物均能迅速分解,通过升华可以提纯 B_9Br_9 。 B_9Br_9 与 B_9Cl_9 (黄橙色) 的结构相同[图 6.27(c)]。用质谱法及其它技术已经鉴定了许多混配卤化硼 $B_nBr_{n-x}Cl_x$ ($n=9, 10, 11$),但是到目前为止,还未将它们分离成纯物质。 B_nX_n 的化学反应与 B_2X_4 的类似,只是烯烃不能使笼形物种中的 B—B 键断裂。^{49,50}

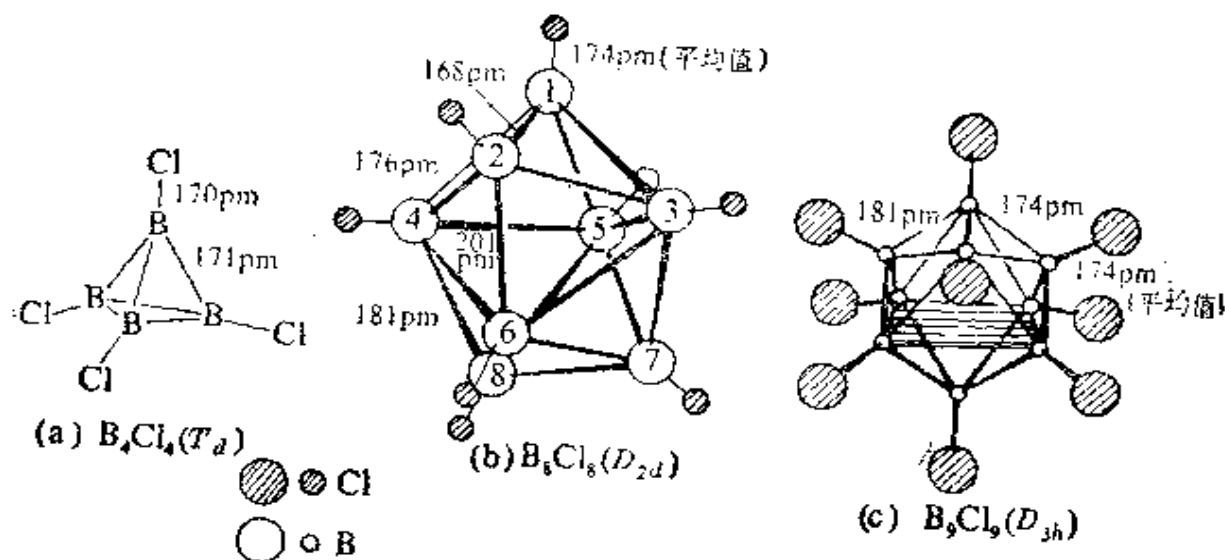


图 6.27 分子结构

[(a)四面体形 B_4Cl_4 (b)十二面体形 $B_{10}Cl_8$ (c)三帽三角锥形的 B_9Cl_9 和 B_9Br_9 。请注意,在 $B_{10}Cl_8$ 中最短的 B—B 是在两个 5-配位的硼原子如 B(1)—B(2) 之间,最长的 B—B 是在两个 6-配位的硼原子如 B(4)—B(6) 之间,而中等距离的 B—B 是在一个 5-配位的和一个 6-配位的硼原子之间。 B_9Cl_9 与此类似。]

⁴⁹ A. G. Massey, Boron subhalides, *Chem in Br.* **18**, 588~98 (1980). See also A. J. Markwell, A. G. Massey, and P. J. Portal, New routes to halogenated B_8 and B_9 boron cages, *Polyhedron* **1**, 134~35 (1982).

⁵⁰ E. H. Wong and R. M. Kabbani, Boron halide clusters and radicals: synthesis and interconversions of the three oxidation states of a nine-boron polyhedron $B_9I_9^{n-}$ ($X=Cl, Br, I, n=0, 1, 2$), *Inorg. Chem.* **19**, 451~5 (1980). See also E. H. Wong, Nonaiodononaborane (9), B_9I_9 , A stable boron iodide cluster, *Inorg. Chem.* **20**, 1300~03 (1981).

6.8 硼-氧化合物

硼(象硅一样)在自然界中总是以含氧化合物的形式存在,从来没有发现过单质硼或与其它非氧元素化合的硼。^① B—O 化合物结构化学的特点在于其复杂性和多样性,这一点比得上硼化物(§ 6.3)和硼烷(§ 6.4)。此外,还知道有大量的、主要是含有B—O键的有机化合物。

6.8.1 硼的氧化物及含氧酸⁵¹

硼的最重要氧化物是氧化硼 B_2O_3 ,其熔点为 450°C ,沸点(推测)为 2250°C 。它是最难结晶的物质之一,事实上直到1937年以前人们只知道玻璃态的 B_2O_3 。 B_2O_3 通常是小心地使硼酸 $B(\text{OH})_3$ 脱水而制得的。正常的晶形 B_2O_3 (密度为 $2.56\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)是由三角形的 BO_3 原子团通过其氧原子连接的三维网络组成的,但是还有一种紧密形式的 B_2O_3 (密度为 $3.11\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),它是在 $3.5\times 10^9\text{ Pa}$ 压力及 525°C 下形成的,这种形式的 B_2O_3 是由相互不规则连接的 BO_4 四面体组成的。玻璃态的 B_2O_3 (密度约为 $1.83\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)可能是由不完全有序的三角形 BO_3 单元网络组成的,其中 $(\text{BO})_3$ 六元环起主要作用;在较高温度下这种结构变得越来越无序,并在 450°C 以上形成极性的 $-\text{B}=\text{O}$ 原子团。熔融态的 B_2O_3 极易溶解许多金属氧化物而产生有特征颜色的硼酸盐玻璃。 B_2O_3 主要用于玻璃工业上,硼硅酸盐玻璃(如 Pyrex 玻璃)之所以被广泛地使用,是

^① 与这一普遍情况相悖的但意思并不大的例外是,曾报道过在意大利的 Vesuvius 山蕴藏着 NaBF_4 (氟硼钠石)和 $(\text{K}, \text{Cs})\text{BF}_4$ [氟硼钾(铯)石]。

⁵¹ Mellor's *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry Supplement*, Vol. V, *Boron. Part A. Boron-Oxygen Compounds*. Longmans London, 1980, 825 pp. A series of comprehensive reviews completed at various dates between 1969 and 1976.

由于它们的热膨胀系数较小和易于加工。美国的 B_2O_3 年产量约为 25000 吨。

原硼酸 $B(OH)_3$ 是大多数硼化合物水解的最终正常产物，通常可由酸化硼砂的水溶液而制得(年产量约为 165000 吨)。它形成片状的白色透明晶体，其中 BO_3 单元的平面排列由不对称的氢键连接，如图 6.28 所示。平面内 $O-H-O$ 的距离较短，为 272 pm，与此相反，晶体中相邻层之间的距离为 318 pm，从而解释了蜡状的、象平板一样的 $B(OH)_3$ 晶体具有明显的分层裂解性能，以及其密度较低($1.48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)的特点。

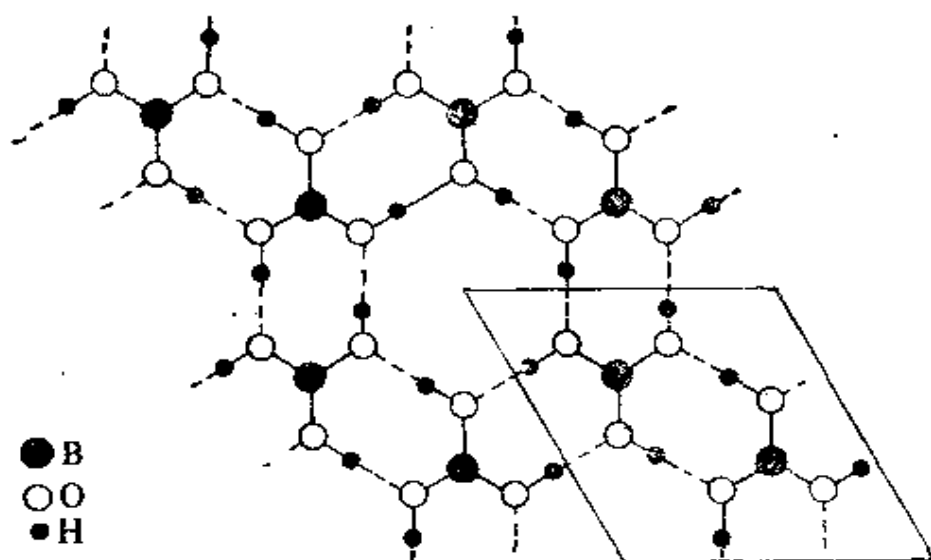
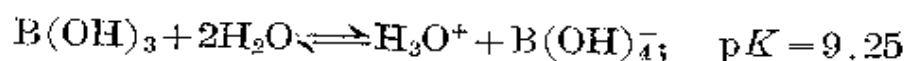


图 6.28 $B(OH)_3$ 的层状结构

(原子间的距离是 $B-O$ 为 136 pm, $O-H$ 为 97 pm, $O-H-O$ 为 272 pm, 硼处的夹角为 120° , 而氧处的夹角为 126° 和 114° 。氢键几乎是直线形的。晶体中相邻层之间的距离为 318 pm。)

$B(OH)_3$ 是一种很弱的一元酸，其酸性只是通过接受氢氧离子而不是提供质子起作用的：



与多羟基醇(如甘油、甘露糖醇)螯合, $B(OH)_3$ 的酸性会明显地增强, 这就奠定了它在分析化学中应用的基础。例如, 与甘露糖醇螯

子团组成的网状结构, 其中有些由氢键键合。随着硼的配位数增加, 偏硼酸的密度及熔点均升高。

硼的低氧化物 $(BO)_n$ 和亚硼酸 $B_2(OH)_4$ 已在 § 6.7.2 讲过了。

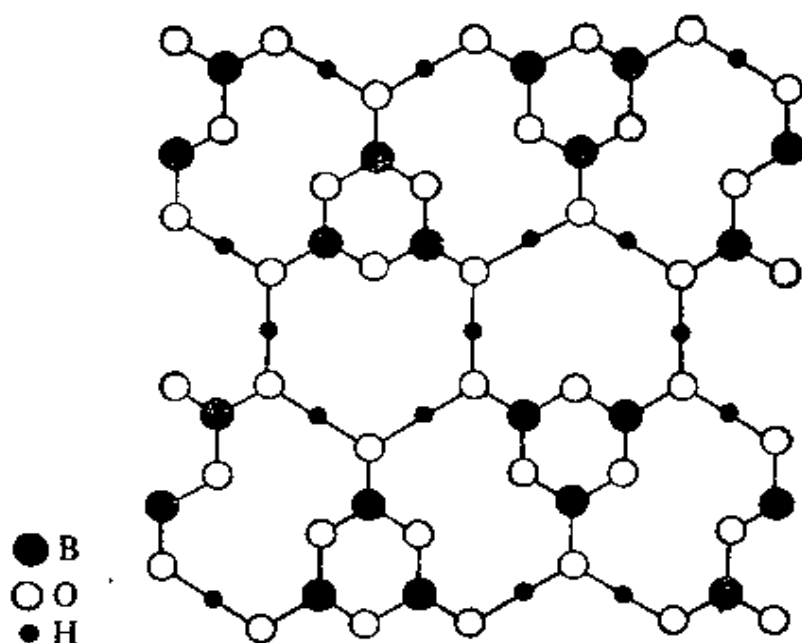


图 6.29 正交偏硼酸 HBO_2 的层状结构

【含有化学式为 $B_2O_3(OH)_2$ 的单元, 后者由 $O \cdots H \cdots O$ 键相连接。】

6.8.2 硼酸盐^{51, 52}

由于金属硼酸盐在地球化学上的作用及技术上的重要性, 它们的相转变关系、计量化学及结构化学已经得到广泛的研究。已知的硼酸盐中, 结构单元有单核(1 个硼原子)、双核、三核、四核或五核的, 或者还有包括玻璃那样的多维网状结构。构成晶形金属硼酸盐中化学键的主要结构原则如下⁵²:

⁵² C.L. Christ and J. R. Clark, A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates, *Phys. Chem. Minerals* **2**, 59~87 (1977). See also J. B. Farmer, Metal borates, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **25**, 187~237 (1982).

1. 硼原子既可以连接 3 个氧原子形成一个三角形,也可以连接 4 个氧原子构成一个四面体。

2. 多核阴离子可以通过硼-氧三角形(或四面体)共享一个角以产生一种小型的游离原子团而形成。

3. 在水合硼酸盐里,能够质子化的氧原子将以下列顺序而质子化:尽可能首先将质子分配到游离的 O^{2-} 离子上,使其变成游离的 OH^- 离子,再将余下的质子分配到硼酸根离子的四面体氧原子上,然后才分配到硼酸根离子的三角形氧原子上,最后将多余的质子分配到游离的 OH^- 离子上形成 H_2O 分子。

4. 水合的游离原子团可以通过脱水以各种方式聚合,这一过程还伴随着聚阴离子骨架里硼-氧键的断裂。

5. 复杂的硼酸根多聚阴离子可以通过连接一个独立的侧基原子团而变形,例如(但不限于)可以连接一个额外的硼酸根四面体、一个额外的硼酸根三角形体、两个相连接的三角形体、一个硼酸根四面体,等等。

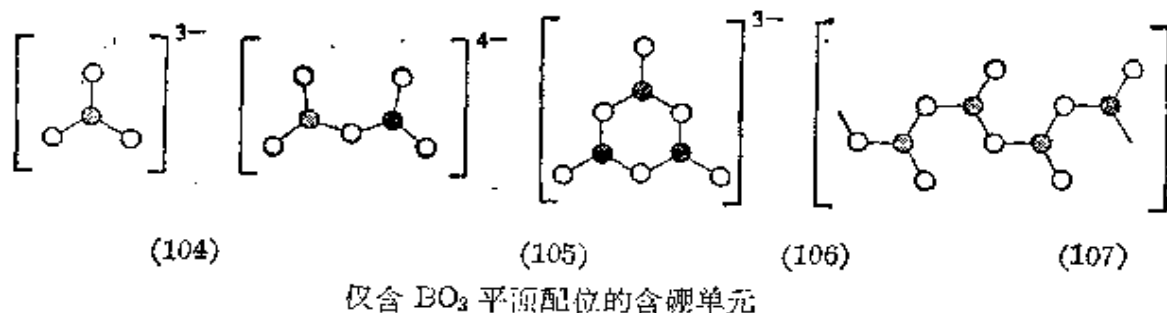
6. 游离的 $B(OH)_3$ 原子团或其聚合物也可以在有其它阴离子的情况下存在。

现在,这些规则代替了以前曾证明对某些矿物及合成化合物有用的其它规则。⁵³

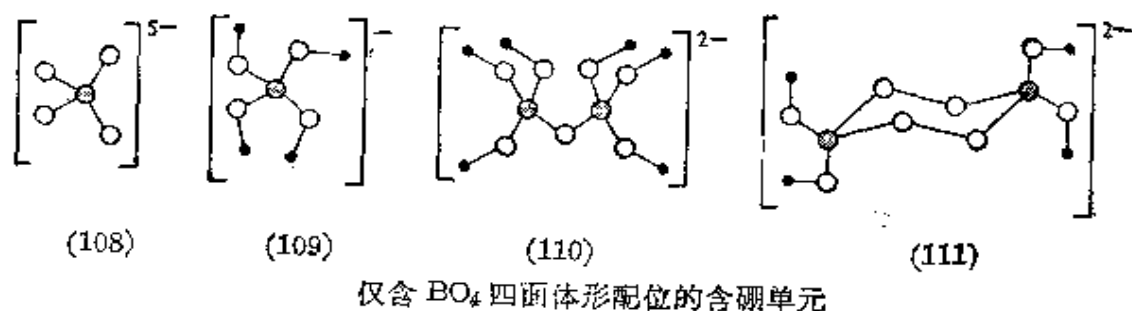
含有单个三角形 BO_3 单元(结构 104)的矿物及化合物的例子是稀土元素的正硼酸盐 $M^{III}BO_3$ 及矿物 $CaSn^{IV}(BO_3)_2$ 和 $Mg_3(BO_3)_2$ 。双核三角形平面单元(105)在焦硼酸盐 $Mg_2B_2O_5$, $Co_2^{II}B_2O_5$ 和 $Fe_2^{II}B_2O_5$ 中可以找到。三核环状单元(106)存在于偏硼酸盐 $NaBO_2$ 和 KBO_2 中,因此可以将它们写成 $M_3B_3O_6$ (参看偏

⁵³ J. O. Edwards and V. F. Ross, *The structural chemistry of the borates*, Chap. 3 in R. L. Muetterties (ed.), *The Chemistry of Boron and its Compounds*, pp. 155~207, Wiley, New York, 1967.

硼酸, § 6.8.1)。以化学计量的 BO_2 (107) 的无限长链出现的 BO_3 单元的多核连接链存在于 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 中, 而平面 BO_3 单元的三维连接链则存在于硼硅酸盐矿电石及玻璃态的 B_2O_3 (§ 6.8.1) 中。

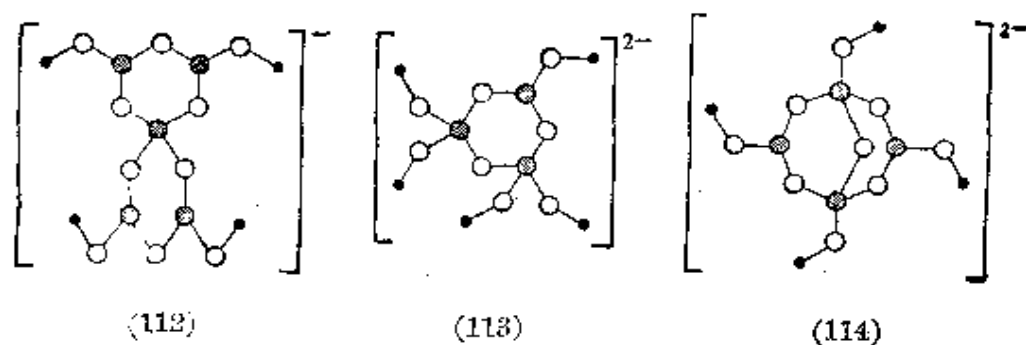


单个四面体 BO_4 单元 (108) 在锆石型化合物 $\text{Ta}^\text{V}\text{BO}_4$ 及矿物 $(\text{Ta}, \text{Nb})\text{BO}_4$, $\text{Ca}_2\text{H}_4\text{BAs}^\text{V}\text{O}_8$ 中可以找到。相应的四面体单元 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ (109) 存在于 $\text{Na}_2[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ 和 $\text{Cu}^\text{II}[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}_2$ 中。双核四面体单元 (110) 已在 $\text{Mg}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$ 中找到, 而环状的双核四面体 (111) 则是“过硼酸钠” $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 即 $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_3(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中过氧阴离子 $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$ 的特征结构。具有由四面体配位单元 $\text{BO}_3(\text{OH})$ 组成层状的更复杂的多核结构存在于硼硅酸盐矿 $\text{CaB}(\text{OH})\text{SiO}_4$ 中, 而完全是三维的多核结构则在 BPO_4 (参看等电子的 SiO_2), BaSO_4 及 NaBSi_3O_8 矿和 $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_1$ 矿中可以找到。



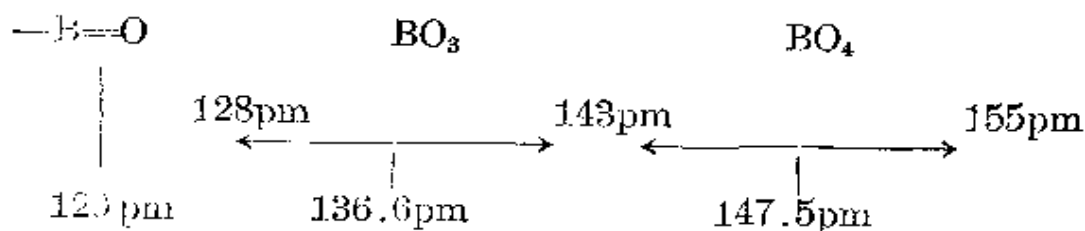
当平面形 BO_3 及四面体形 BO_4 通过共享氧原子而连接起来组成多核集合物时, 其结构具有最大的复杂性。其中 HBO_2 的单斜晶体的结构便是一个例子 (§ 6.8.1)。只有一个 BO_4 单元的环

状结构是螺旋阴离子 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ (结构 112), 它存在于水合五硼酸钾 $\text{K}_2\text{B}_5\text{O}_{11} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 即 $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中。无水五硼酸钾 $\text{K}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ 具有同样的结构单元, 但是 OH 原子团的脱水会将结构 (112) 的螺旋阴离子横向连接成象带子一样的螺旋链。 $\text{CaB}_3\text{O}_8(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 矿的六元杂环 (113) 中有两个 BO_4 单元, 而由一个共用氧原子连接的对应链节 $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_n^{2-}$ 可以在重要的硬硼酸钙石矿 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 即 $[\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中找到。从这些例子可以清楚地看出, 如果没有结构资料, 单靠这些硼酸盐矿物的化学计量关系决不能说明它们的结构。这种情况, 还可以由通常表示成 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的硼砂作进一步说明, 硼砂实际上含有通过熔合两个 B_3O_3 环而形成的四核单元 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ (114), 每个 B_3O_3 环含有两个共用的 BO_4 单元及一个 BO_3 单元, 因此, 硼砂应写成 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。



由 BO_3 和 BO_4 配位的含硼单元

在这些不同的结构中有各种不同的 $\text{B}-\text{O}$ 距离, 如所预料, 其值会随配位数的增加而增加:



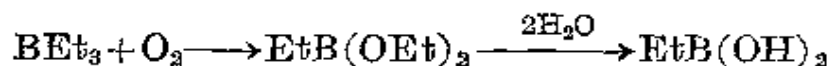
显然, B_3O_3 环连接成更复杂的结构或水解成更小单元(如 $[B(OH)_4]^-$) 的程度很敏感地取决于系统中水的活度(浓度)、金属离子与硼的化学计量比以及温度($T\Delta S$)。

许多金属硼酸盐都得到了重要的工业应用 (§ 6.1)。其中最突出的是硼砂, 单在美国每年就以近 200 万吨的规模生产。其主要用途在于制造玻璃纤维和泡沫保温材料、硼硅酸玻璃和搪瓷, 以及作为阻燃剂。过硼酸钠(作为洗涤剂)每年以 550 000 吨的规模生产。

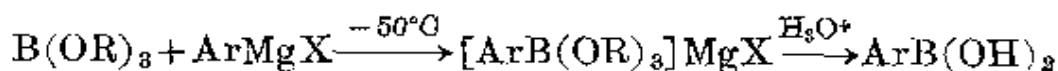
6.6.3 含硼-氢键的有机化合物

对于这类十分庞大而重要的化合物, 我们只能作一个简单的分类介绍。大多数这类化合物都含有平面三角形配位的硼, 不过也知道许多 4-配位硼的配合物。正硼酸酯 $B(OR)_3$ 可以很容易地由 BCl_3 或 $B(OH)_3$ 与 ROH 直接反应制备, 它与 $R'OH$ 发生酯基转移反应, 为制备不对称产物 $B(OR)_2(OR')$ 等提供了一条途径。这类化合物的范围从无色挥发性液体到不挥发的白色固体, 这取决于其分子量。R 可以是一级的、二级的、三级的、取代的或不饱和的烷基或芳基。多羟基醇和多羟基酚的正硼酸酯也很多。

二羟基硼烷 $RB(OH)_2$ 于一个多世纪以前就首次制得, 那时是将可以自燃的三烷基硼烷缓慢的部分氧化, 再将形成的酯水解, 用这种不大可靠的方法制成的(E. Frankland, 1862 年):

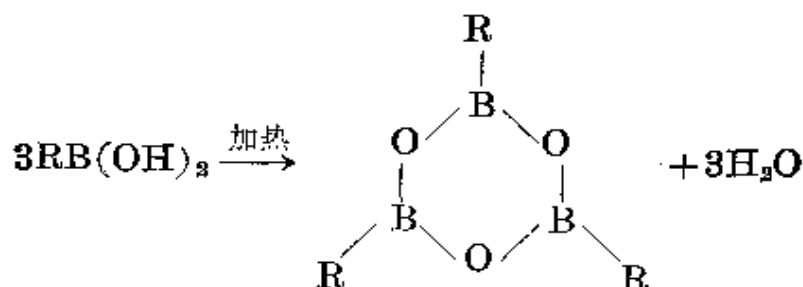


现在可以用许多别的方法制备, 但大多数方法都涉及到 Grignard 试剂或烷基锂与正硼酸酯或三卤化硼的反应:



二羟基硼烷 $RB(OH)_2$ 很容易在适当的温度下(或室温下在 P_4O_{10}

上面)脱水,生成称之为三烷基(或芳基)环硼氧烷的三聚环脱水物:



相应的三烷氧基硼氧烷 $(\text{ROBO})_3$ 可以用 ROH 以适当的摩尔比与 $\text{B}(\text{OH})_3$, B_2O_3 或偏硼酸 $\text{BO}(\text{OH})$ 进行酯化反应来制备。

这类化合物的组成和结构上的变化无穷无尽,其中硼原子可以被许多原子团(如羧基 RCOO , 过氧基 ROO , 卤素 X , 氢原子等)形成的无数组合所包围,构成敞开的或环状的排列,不过至今还没有总结出新的化学规律。

6.9 硼-氮化合物

硼氮化合物具有特殊意义的因素有两个。第一, $\text{B}-\text{N}$ 单元与 $\text{C}-\text{C}$ 是等电子的;其次,这三种原子的大小及电负性都相近,且碳的是硼和氮的平均值:

	B	C	N
价电子数	3	4	5
共价单键半径/pm	88	77	70
电负性	2.0	2.5	3.0

通过 $\text{B}-\text{N}$ 组合代替一对 C 原子可以再现许多有机化学现象,从而产生很多新类型的化合物,这些勿需我们赘述。相反,一些关键点是由 $\text{B}-\text{N}$ 化学的其它几个领域形成的,所以这一节只论述氮化硼、胺-硼烷加合物、氨基硼烷及环氮硼烷的结构、性质与反应化学。

氮化硼 BN 的合成有许多技术困难, 实验室制备相当纯的样品是用硼砂与氯化铵熔融, 而工业规模的生产则是用 $B(OH)_3$ 与尿素在 NH_3 气氛中于 $500 \sim 950^\circ C$ 熔融。只有勇敢的或十足傻瓜的化学家才企图写出这两个反应的配平方程式。另一种合成方法(得到的 BN 纯度 $>99\%$)是用过量的 NH_3 处理 BCl_3 , 并在 $750^\circ C$ 的 NH_3 气氛中将生成的混合物热裂解(详见下文)。BN 的六角形异构体有类似于石墨的简单层状结构(图 6.30), 但明显的区别在于各层直接堆积在彼此的上方, 所以一层里的硼原子定位在邻近层的氮原子的上方, 层间相距 333 pm 。BN 和石墨的晶胞大小及其它数据比较于表 6.4 中。在每一层里 B-N 间距仅为 145 pm , 这接近于环氮硼烷(表 6.5)中的距离 144 pm , 但是却比单键共价半径的和(158 pm)小得多, 以此说明层内明显地存在着附加的 π 键。尽管如此, BN 不象石墨, 它是无色的优良绝缘体, 它还能抵抗大多数试剂的浸蚀, 然而氟却使它定量地转化成 BF_3 和 N_2 , 而 HF 则定量地使它生成 NH_4BF_4 。在 $1800^\circ C$ 和 $8.6 \times 10^6\text{ kPa}$ 压力下, 有碱金属或碱土金属催化剂存在时, 六角形 BN 可以转化成立方构型(闪锌矿型结构)。立方 BN 的晶格常数为 361.5 pm (对照金刚石, 其值为 356.7 pm)。在较低的温度下可以得到纤锌矿型异构体 (§ 29.3.1)。

表 6.4 六角形 BN 与石墨的比较

	a/pm	c/pm	c/a	层间距离/ pm	层内距离/ pm	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
BN(六角形)	250.4	666.1	2.66	333	144.6	2.29
石 墨	245.6	669.6	2.73	335	142	2.255

胺-硼烷加合物的通式为 R_3NBX_3 , 这里 R =烷基和 H 等, X =烷基, H 和卤素等。它们通常是无色的晶型化合物, X =H 时熔点在 $0 \sim 100^\circ C$ 范围内, X =卤素时熔点在 $50 \sim 200^\circ C$ 范围内。这

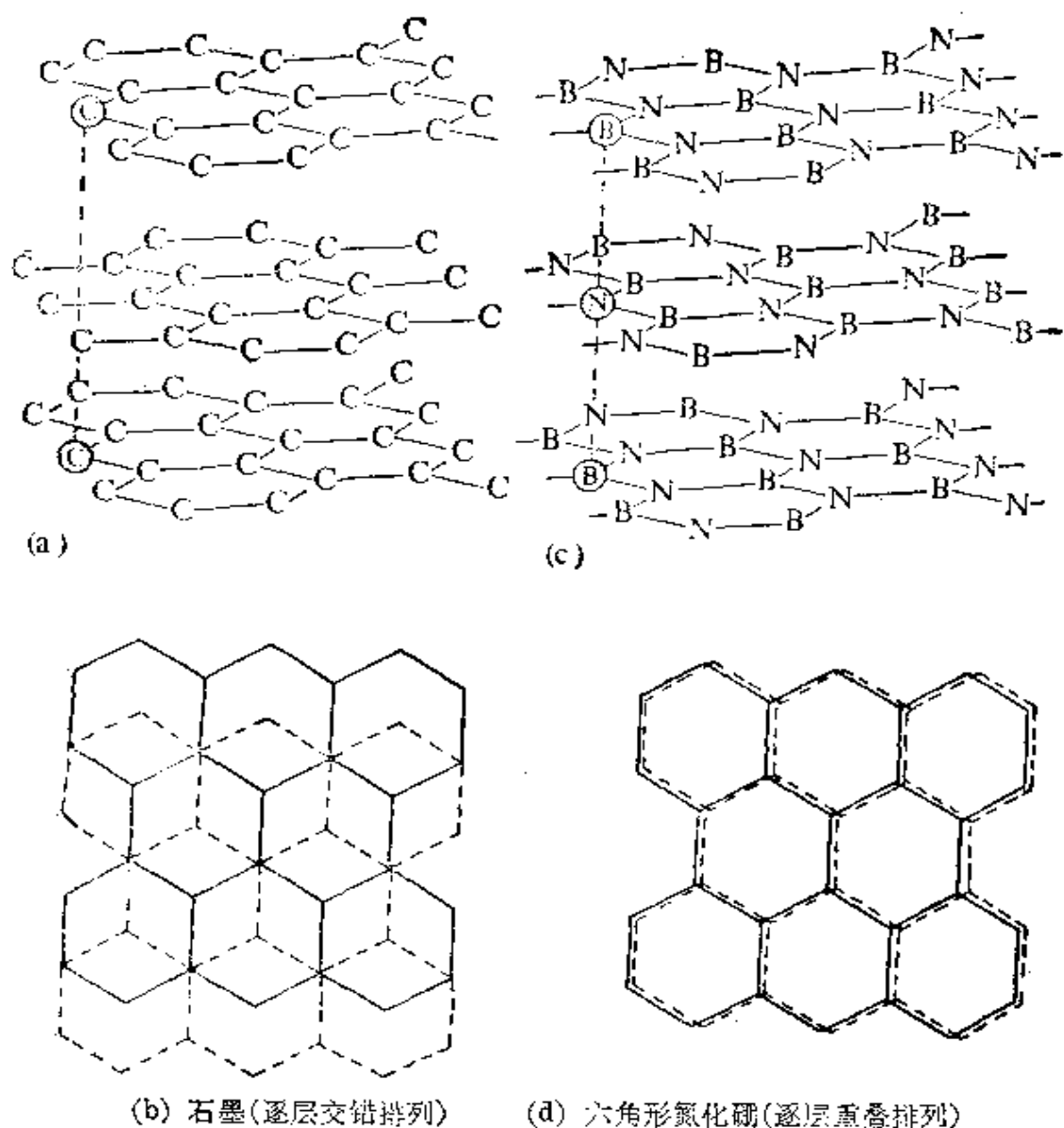
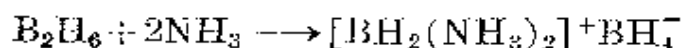
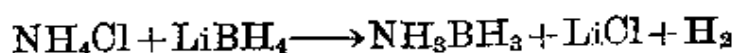


图 6.30 BN 与石墨的六角形层状结构的比较

(在 BN 中, 一层上的原子直接排列在邻层原子的正上方, 形成 B—N 相接; 而在石墨中, 一层上的碳原子则排在邻层空隙的上方, 即排在再下一层原子的正上方。)

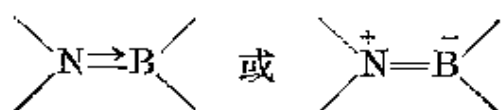
些加合物的合成方法及其稳定性的影响因素前面曾讨论过 (§ 6.4.4 和 § 6.7.1)。由于乙硼烷能发生不对称裂解 (如与 NH_3 反应), 合成氨-甲硼烷必须设计其它的方法:





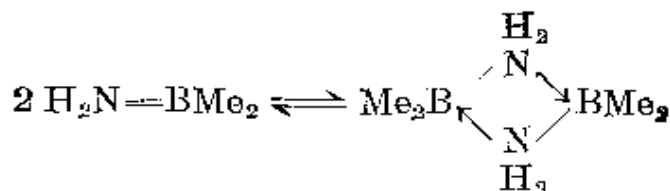
胺-硼烷及有关的加合物中化学键的性质一直是引人瞩目的理论讨论课题,也一直是某些令人迷惑不解的根源。授体-受体键(或配位键)的传统表示方法是用一些符号(如 $\text{R}_3\text{N} \rightarrow \text{BX}_3$ 或 $\text{R}_3\overset{+}{\text{N}}\overset{-}{\text{B}}\text{X}_3$)指明成键电子的来源及电荷转移的方向(而不是数量)。重要的是要认识到,这些符号所表示的电子密度的相对变化是相对于各自独立的授体和受体分子而言的。所以,尽管加合物中的 R_3N 要比游离的 R_3N 在 N 上的电子密度小些,加合物中的 BX_3 要比游离的 BX_3 在 B 上的电子密度多些,但这并不一定意味着在加合物中 N 相对于 B 是电正性的。确实,分子轨道理论的几种计算表明,配位作用使 B 原子上电子密度的变化仅仅是增加,但还不足以使 B 原子原来荷正电变成荷负电。与此一致的是,实验表明亲电子试剂总是进攻胺-硼烷加合物中的 N,而亲核试剂则进攻击其中的 B。

类似的情况在氨基硼烷中也出现,此时 B 上的一个或更多的取代基是 R_2N 基($\text{R} = \text{烷基, 芳基, H}$),如 $\text{Mo}_2\text{N}-\text{BMe}_2$ 。参看图 6.24,可以理解 N 上的独电子对与三角形 B 原子轨道的“空”轨道之间可能有某些 p_x 相互作用,这经常表示为:



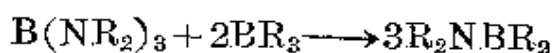
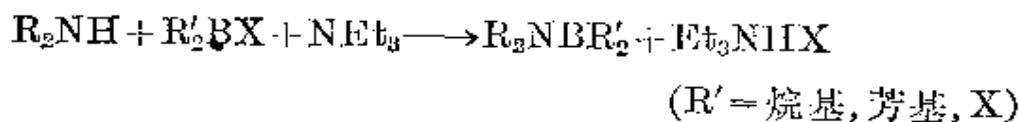
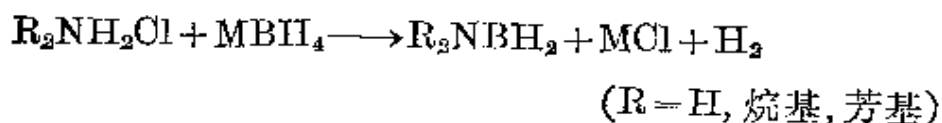
尽管如此,正如刚才讨论过的胺-硼烷加合物中的情况一样,这通常并不表示 N 和 B 上净电荷的实际符号,这是由于 N 的电负性较大会引起 σ 键沿相反的方向极化。因此,已经发现氨基硼烷中 N—B 的键矩是微不足道的,分子轨道理论计算也认为 N 原子的净负电荷比 B 原子的多。虽然如此,这些化合物的偏双键表示式在说明它们类似于等电子烯烃时还是有用的。氨基硼烷的配位饱和不仅可以通过偏双键的形成来实现,而且可以通过单体的聚合作

用(通常是二聚作用)结合成(B—N)_n环来实现。例如,在气相中,氨基二甲基硼烷可以作为单体与其二聚体存在于可逆平衡中:



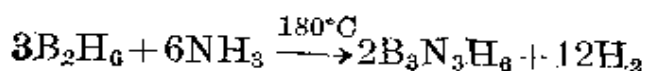
B或N上大原子团的存在将阻止二聚体的形成,利于形成单体。例如(Me₂NBF₂)₂是二聚体,而较大的卤化物则形成单体(至少在液相中是这样)。形成三聚体(六元杂环)就不太普遍,这大概是由于取代基过于拥挤,但是,环三氮硼烷及其N-甲基衍生物(MeHNBH₂)₃和(Me₂NBH₂)₃是已知的,其中B₃N₃环采取了环己烷的椅式结构。

这些化合物的制法比较简单,例如,

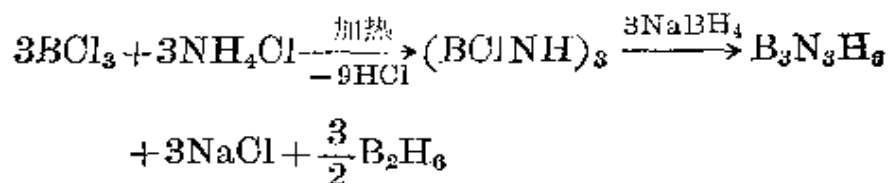


一般情况下单体产物容易水解,而缔合物(包括4-配位的B)则稳定得多。例如,(Me₂NBH₂)₂在50°C不与H₂O反应,只在110°C才很快被稀HCl水解,因此在这个温度下有相当浓度的单体存在。

环氮硼烷(—BH—NH—)₃及其衍生物构成最大的一类硼氮化合物。母体化合物,也称为“无机苯”,最初是以无色液体由B₂H₆与NH₃反应的混合产物中分离出来的(A. Stock和E. Pohland, 1926年):



现在最好是由还原硼的三氯化物的衍生物来制备:



环氮硼烷具有规则的平面六角形环状结构, 其物理性质与等电子化合物苯十分类似(见表 6.5)。尽管可以用 $\text{N} \equiv \text{B}$ 表示 π 键加上 σ 键书写其 Kekulé 型结构, 但是化学事实表明环氮硼烷几乎没有芳香性。它很容易与 H_2O , MeOH 及 HX 反应生成 1:3 的加合物, 这些加合物受热到 100°C 时便失去 3 个 H_2 。例如,

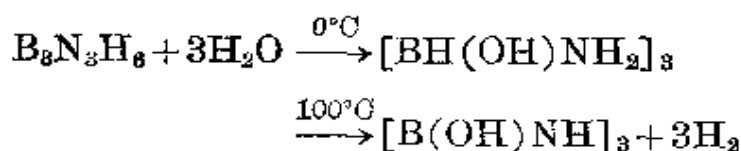


表 6.5 环氮硼烷与苯的比较

性 质	$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$	C_6H_6
分 子 量	80.5	78.1
熔 点/ $^\circ\text{C}$	-57	6
沸 点/ $^\circ\text{C}$	55	80
临界温度/ $^\circ\text{C}$	252	288
密度(熔点时液态)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.81	0.81
密度(固态)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.00	1.01
表面张力(熔点时)/达因 $\cdot\text{cm}^{-1}(\text{a})$	31.1	31.0
原子间距/ pm	B—N 144 B—H 120 N—H 103	C—C 142 C—H 108

(a) 1 达因 = 10^{-5} 牛顿

已经报导过许多的其它反应, 其中多数反应是由于对硼的亲核进攻引起的。没有证据说明环氮硼烷的环会发生亲电取代反应, 也没有证据说明在苯型系统发生氧化或溶剂解反应的同样条件下会破坏氮硼烷的环。尽管如此, 已知活性较小的六甲基衍生物

$B_3N_3Me_6$ (它受热到 460°C 达 3h 也没有明显的分解) 与 $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ 反应生成配合物 $[\text{Cr}(\eta^6\text{-}B_3N_3Me_6)(\text{CO})_3]$ (图 6.31), 它与相应的六甲基苯配合物 $[\text{Cr}(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\text{CO})_3]$ 十分相似。

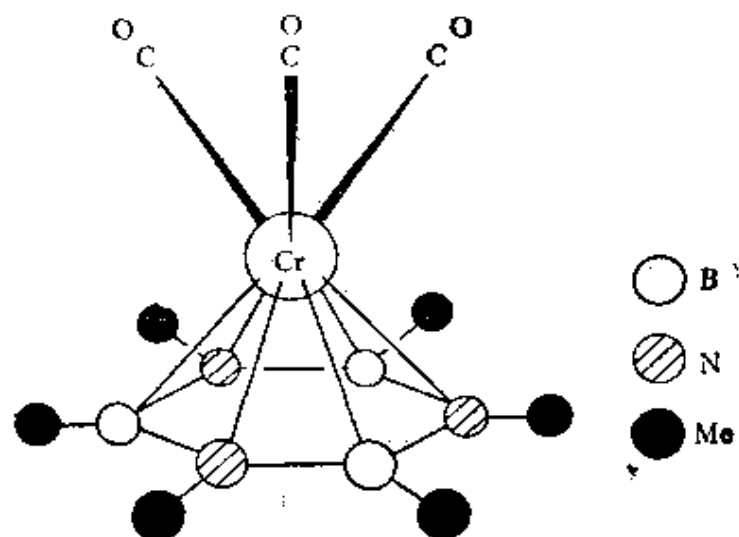
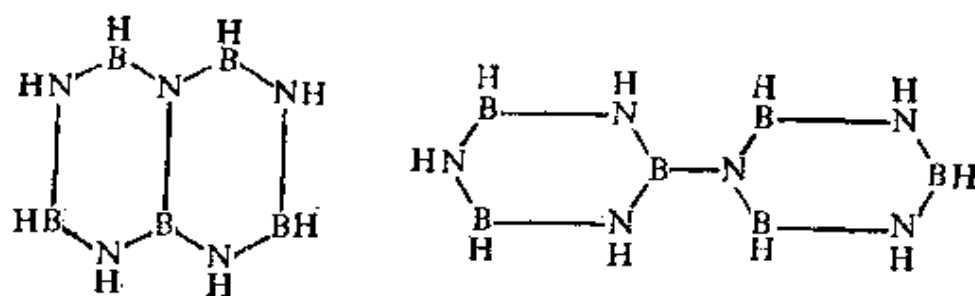


图 6.31 $[\text{Cr}(\eta^6\text{-}B_3N_3Me_6)(\text{CO})_3]$ 的分子结构

N-取代的和 *B*-取代的环氮硼烷很容易通过适当的胺与硼烷作反应物来制备, 或者通过其它环氮硼烷与 Grignard 试剂的连续反应来制备。单环氮硼烷的热分解产生多聚物及类似于 蔡、联苯等的聚氮硼烷:



最后, 我们通过考察奇妙的环六聚物 $[(\text{BNMe}_2)_6]$ 来结束硼氮化合物这一节。 $[(\text{BNMe}_2)_6]$ 是最近才制得的橙色晶体, 它是用 Na/K 合金使 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ 脱卤素形成原始产物, 再通过蒸馏得

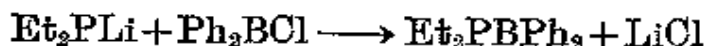
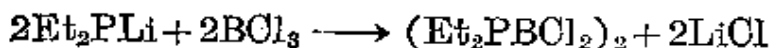
到的⁵⁴：



B₆ 环具有椅形结构 (二面角为 57.6°), B—B 平均距离为 172 pm。6 个硼原子及 6 个氮原子全部呈三角形平面, 6 个环外的 NMe₂ 基里各自扭转而与邻近的 B₃ 平面约成 65° 角, B—N 为 140 pm。在结构上, 这种环六硼烷衍生物类似于径向环烯, 特别类似于 C₆ 环同样取椅形结构的等电子体 [C₆(=CHMe)₆]。

6.10 硼的其它化合物

B—N 化学丰富的内容较少反映在含 B—P, B—As 及 B—Sb 键的化合物中。R₂PBR₂' 类型的化合物象是同类的氨基硼烷, 形式上是配位不饱和的, 通常会多聚成环状或链式结构, 除非 B 原子上有体积大的或有提供电子的原子团能使其单体稳定, 例如,



同样, 尽管 B(SR)₃, R'B(SR)₂ 和 R'₂B(SR) 型的硫代硼酸酯业已发现, 但是, 类似于 B—O 化合物的巨大排列在 B—S 或 B—Se 化学中并没有找到。B₂S₃ 的发现已有多多年, 它是浅黄色固体, 倾向于形成玻璃态 (参看 B₂O₃ 及 B₂Se₃)。由于缺少适当的晶体样品, 一直到 1977 年才知道这种化合物的结构特征。现在已经发现, B₂S₃ 具有令人感兴趣的层状结构, 这种结构不同于三维连接的 B₂O₃ 晶体结构, 而有点使人联想起 BN 的结构。这种结构 (图 6.32) 是由平面 B₃S₃ 的六元环和 B₂S₂ 四元环组成的, 其间以 S 桥

⁵⁴ H. Nöth and H. Pommerening, Hexakis (dimethylamino) cyclohexaborane, a boron (I) compound without electron deficiency, *Angew.Chem., Int. Edn. (Engl.)* **19**, 482-3 (1980).

连成几乎是平面的二维层状结构⁵⁵。所有的硼原子都以三角形平面与 S 成键, B—S 距离平均为 181 pm, 层间的垂直距离几乎是 B—S 距离的 2 倍, 为 355 pm。

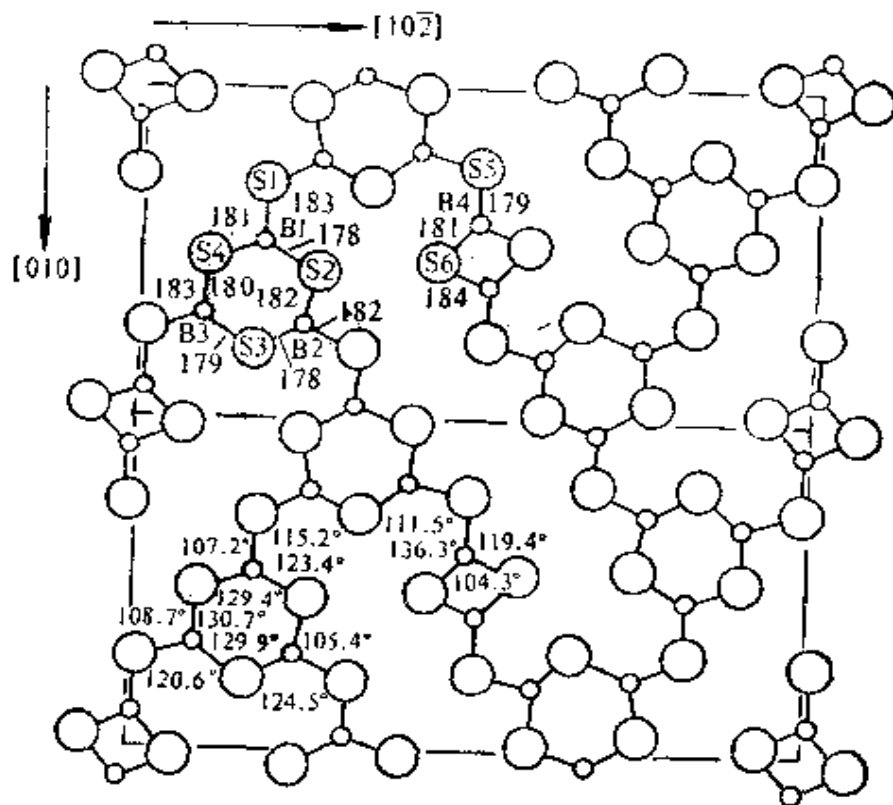


图 6.32 B_2S_3 层状结构中垂直于层平面的两个晶胞的投影图
(上面晶胞中的数字表明原子间距/pm, 下面晶胞中的数字表示角度。)

第二种硼的硫化物是最近才制得的, 它是在细心控制的条件下将 B_2S_3 与硫加热到 300°C 而得到的。⁵⁶ 这种无色而对水汽敏感的产物据分析为 BS_2 , 但是 X-射线晶体结构分析表明, 这种化合物具有如图 6.33 所示的类卟吩结构 B_8S_{16} 。

⁵⁵ H. Diercks and B. Krobs, Crystal structure of P_2S_5 : four-membered B_2S_2 rings and six-membered B_3S_3 rings, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **16**, 313 (1977).

⁵⁶ H. Nöth and H. Pommerening, Hexakis (dimethylamino)cyclohexaborane, a boron(I) compound without electron deficiency, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **19**, 482~3 (1980).

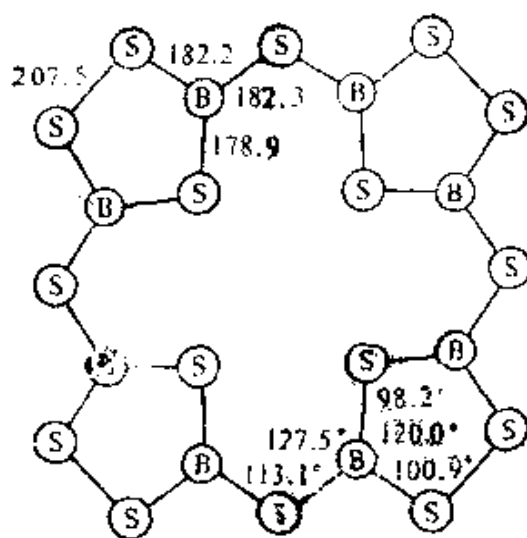
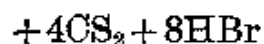
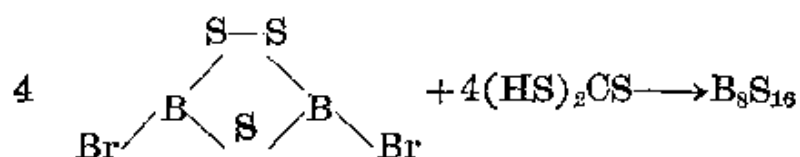


图 6.38 类卟吩分子 B_8S_{16} 的结构
[原子间距以 pm 为单位($\sigma=0.3\text{pm}$), 角度($\sigma=0.1^\circ$)]

制备 B_8S_{16} 的另一种方法是在 H_2S 发生器中, 以二溴三硫代乙硼烷与三硫代碳酸的 CS_2 稀溶液反应:



看来硼在结构上的新颖性至此并没有结束, 实际情况表明, 硼在其立体化学中还有许多规律尚待了解, 还需要做更多的工作, 以探索生成这些化合物的反应途径, 并阐明这些化合物异构及相互转化的机理。

第 7 章

铝、镓、铟及铊

7.1 导 论

铝 (Aluminium) 的名字出自明矾 (alum), 即硫酸复盐 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。在古希腊和古罗马, 医药上用它作收敛剂 (拉丁语 *alumen*, 苦味盐)。Humphry Davy 虽未能分离出这种金属, 但他建议将其命名为 “alumium”, 以后改为 “aluminum”; 不久即修饰成 aluminium。这种词形在全世界通用, 但北美除外, 那里的美国化学会 (ACS) 于 1925 年决定在出版刊物中采用 “aluminum”。丹麦科学家 H.C. Oersted 利用稀的钾汞齐与 AlCl_3 反应第一次分离出不纯的金属铝。1827 年 H. Wöhler 用金属钾进行反应使这个方法得到了改进, 但首次在商业上成功的制铝工艺是由 H. St. C. Deville 于 1854 年设计的, 他改用了钠。同年, 他和 R. W. Bunsen 各自通过熔融 NaAlCl_4 的电解得到了金属铝。当时, 这种金属极其珍贵, 以至于在 1855 年的巴黎博览会上, 它与王冠上的宝石在一起展出, 皇帝 Louis Napoleon III 在国宴上还使用铝制刀叉餐具。上世纪末以前, Al 的价格发生了成千倍的显著跌落 (表 7.1)。首先是由于 1870 年代 W. Von Siemens 改进了发电机后, 有了廉价的电力; 其次是由于 P. L. T. Héroult (法) 和 C. M. Hall (美) 于 1886 年分别发展了将氧化铝溶解在冰晶石 (Na_3AlF_6) 中电解的方法。他们两个人当时都是 23 岁。于是铝的世界产量急剧上升, 到 1893 年首次超过 1000 吨/年。

表 7.1 金属铝的价格(\$/kg)

1852	1854	1855	1856	1857	1858	1886	
1200	600	250	75	60	25	17	
→ 采用了 St. C. Deville 的 Na/AlCl ₃ 工艺							
1888	1890	1895	1900	1950	1964	1974	1982
11.5	5.0	1.15	0.73	0.40	0.53	0.75	0.03
→ 采用了 Héroult-Hall 电解法				↑ 最低点			

镓即 D. I. Mendeleev 于 1870 年所预言的类铝, 1875 年由 P. E. Lecoq de Boisbaudran 用光谱仪发现。实际上, de Boisbaudran 当时用他自己独立的理论做指导, 已对缺位元素研究了若干年。第一个迹象是从 Zn 上所沉积的样品的电火花光谱中观察到了两条新的紫色线, 他便在一个月內从几百公斤闪锌矿

表 7.2 预言的和观测的镓性质比较

Mendeleev 的预言 (1871年) 类铝 M		观测的镓的性质 (1977 年) (1875 年发现)	
原子量	约 68	原子量	69.72
密度 /g·cm ⁻³	5.9	密度 /g·cm ⁻³	5.904
熔点	低	熔点 /°C	29.78
不挥发		蒸汽压, 1000°C 时 10 ⁻³ mmHg 即 0.1 Pa	
价态	3	价态	3
M 或被光谱分析法所发现		Ga 是用光谱仪发现的	
M 有一种氧化物公式为 M ₂ O ₃ , d 为 5.5 g·cm ⁻³ , 溶于酸中成 MX ₃		Ga 有一种氧化物 Ga ₂ O ₃ , d 为 5.88 g·cm ⁻³ , 溶于酸中生成 GaX ₃ 型的盐类	
M 将缓慢溶解于酸和碱, 在空气中稳定		金属 Ga 缓慢溶解于酸和碱, 在空气中稳定	
M(OH) ₃ 既溶于酸也溶于碱		Ga(OH) ₃ 既溶于酸也溶于碱	
M 盐类有形成碱式盐的倾向; 硫酸盐能成矾; M ₂ S ₃ 能用 H ₂ S 或 (NH ₄) ₂ S 沉淀得到; 其无水 MCl ₃ 较 ZnCl ₂ 更易挥发		Ga 盐易于水解, 并生成碱式盐; 已知有矾生成; Ga ₂ S ₃ 可在特殊条件下用 H ₂ S 或 (NH ₄) ₂ S 沉淀得到; 无水 GaCl ₃ 比 ZnCl ₂ 更易挥发	

原矿石中分离出了一克这种金属。此元素是为纪念法国(拉丁语 *Gallia*) 而命名的。其物理性质和化学性质与 Mendeleev 所预言的惊人地类似(表 7.2), 在使周期律获得公认上起了巨大的作用 (§ 2.1); 确实, 当 de Boisbaudran 第一次宣布 Ga 的密度是 $4.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 而不是所预言的 $5.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时, Mendeleev 写信建议他重新测定一下这个数值(正确的值是 $5.904 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。

铟和铊也是通过光谱仪发现的, 正如它们的名字所暗示的那样。铟于 1863 年由 F. Reich 和 H. T. Richter 首次鉴定, 命名取自其火焰光谱中耀眼的靛蓝色谱线(拉丁语 *indicum*)。铊是由 W. Crookes 和 C. A. Lamy 在前一年(即 1861/2 年)分别发现的, 命名来自其火焰光谱中的特征亮绿谱线(希腊语 *θαλλός*, *thallos*, 嫩芽或嫩枝)。

7.2 铝、镓、铟、铊的元素

7.2.1 元素的地球丰度及分布

铝是在地壳中最丰富的金属(质量百分比 8.3%); 仅次于氧(45.5%)和硅(25.7%), 与其丰度接近的只有 Fe(6.2%) 和 Ca(4.6%)。铝在许多普通火成矿物包括长石和云母中是主要的成份。而这些火成矿在温和的气候下变成粘土矿如高岭石 $[\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]$ 、蒙脱石和蛭石 (§ 9.3.5)。铝也存在于许多尽管稀少但人所共知的矿物中, 如冰晶石 (Na_3AlF_6)、尖晶石 (MgAl_2O_4)、石榴石 $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$ 、绿柱石 ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) 和绿松石 $[\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{PO}_4\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}]$ 。刚玉 (Al_2O_3) 是已知的最硬的物质之一, 因此被作为磨料使用; 许多宝石是含有杂质的氧化铝, 如红宝石(含 Cr)、蓝宝石(含 Co)和珍贵的绿宝石等等。从商业价值看, 最重要的矿物是铝土矿 $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ ($0 < x < 1$); 它广泛存在

于热带和亚热带地区,是由于从铝硅酸盐中既滤出了二氧化硅又滤出了其它金属的产物(见专栏)。

铝 土 矿

1821年 P. Berthier 在普罗旺斯(Provence)的勒斯鲍克斯(Les Baux)附近发现了混合的氧化铝氢氧化铝矿,即铝土矿。在一些气候温和的国家(如地中海附近的欧洲国家),它主要以“一水合物” AlOOH 存在(薄水铝石和硬水铝石),而在热带则一般接近于“三水合物” $\text{Al}(\text{OH})_3$ (三水铝矿和水铝矿)。在 NaOH 水溶液中 AlOOH 较 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解得少,因此对制铝的提取工艺 (§ 7.2.2) 有较大的影响。工业用铝土矿的典型组成为: Al_2O_3 40~60%, 键合 H_2O 12~30%, 游离的和键合的 SiO_2 1~15%, Fe_2O_3 7~30%, TiO_2 3~4%, F , P_2O_5 , V_2O_5 等等 0.05~0.2%。

1975年铝的世界产量超过 8000 万吨并仍在持续上升。其储藏量极大,在澳大利亚北部和西部约有 5×10^9 吨,在巴西、几内亚和牙买加超过 10^9 吨,在其它许多地区如非洲及美洲中部国家也可能超过 10^8 吨。澳大利亚也是当前氧化铝的最大生产国(占世界产量的 19.3%),继之有美国(17.8%)、苏联(12.8%)、牙买加(8.4%)、日本(5.9%)、德意志联邦共和国(4.7%),苏里南(4.3%)、加拿大(4.3%)和法国(4.1%)。因为典型的铝土矿有 3~10m 厚,存在于宽阔的地层中,几乎没有表土和其它覆盖层,所以易于露天开采。铝土矿优先用于提炼 Al , 除此以外,它还用于生产耐火材料和高铝水泥,少量的用作干燥剂以及在石油化工中用作催化剂。

镓、铟、铊的丰度比铝小得多,倾向于以低浓度存在于硫化物矿中而不是作为氧化物存在。然而在铝土矿中也发现有镓和铝同时存在。镓的丰度 (19 ppm) 大约与 N , Nb , Li 和 Pb 相同,是 B (9 ppm) 的 2 倍,但是由于缺乏以含镓为主的矿物,所以比 B 更难于提炼。在一种稀有的亚锗酸盐矿物中 (Zn , Cu , Ge 和 As 的硫化物复合物),镓存在的浓度最高 (0.1~1%); 在闪锌矿 (ZnS)、铝土矿或煤炭中的浓度是这个值的 1%。镓总是和它周期表中的邻居 Zn 或 Ge 共生在一起,或者和同族的铝在一起。以前从焙烧

硫化物或烧煤时逸出的烟道灰中回收镓(Ga 含量可达1.5%), 现在它是作为巨大的铝工业的副产品而制得。因铝土矿含有0.003~0.01%Ga, 假如完全回收, 每年将得到大约500~1000吨。然而目前的消耗量, 尽管还在迅速增加, 也仅有这些的1%, 产量数量级为每年10吨。这相当于镓被发现以后的90年(1875~1965年)中金属镓的总量, 估计有5吨。它的价格在1928年是50美元/克; 1965年是1美元/克, 类似于当时黄金的价格(1.1美元/克); 1974年是0.75美元/克。

铟的丰度(0.21 ppm)类似于Sb和Cd, 而Tl(0.7 ppm)的丰度与Tm相近, 比Mo, W和Tb(1.2 ppm)稍微小一些。这两种元素都是亲硫的 (§ 15.1.2), 铟倾向于和大小相近的Zn结合在一起存在于Zn的硫化物矿中, 而半径大一点的Tl倾向于取代方铅矿(PbS)中的Pb。铊(I)与Rb⁺的半径差不多, 所以也富集在后者的岩浆钾盐矿如长石和云母中。

目前工业上是从焙烧Zn, Pb的硫化物矿时所逸出的烟道灰中回收铟, 也可以在焙烧Fe, Cu的硫化物矿时回收。1925年前世界上仅仅能采用1克这种元素, 而现在产量每年超过5000万克(即50吨)。流通价格(1976年)按纯度每公斤在50~150美元之间。

同样地铊也从焙烧硫化物(为制H₂SO₄)时所逸出的烟道灰中回收, 还可从熔炼Zn, Pb矿中回收。提炼工艺是复杂的, 因为需要同时回收Cd。鉴于金属铊没有主要的商业用途, 世界年产量不到5吨。按纯度及购买量不同, 每公斤价格从20美元到120美元。

7.2.2 金属的制备及用途¹

从上一节可以清楚地看到, 金属铝和本族中其它元素的生产

¹ *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., Vol. 2, Aluminium and aluminium alloys, pp. 129~188; Aluminium compounds, pp. 188~251. Interscience, New York, 1978.

规模差别悬殊。与所有其它非铁金属相比较, 铝工业惊人的增长数值列于表 7.3 中。目前铝的产量仅次于钢铁产量 (§ 25.2.2)。

表 7.3 一些非铁金属的世界产量/百万吨/年

金属	1900	1960	1973
Al	0.0057	4.67	13.6
Cu	0.50	4.40	8.79
Zn	0.48	3.07	6.28
Pb	0.88	2.63	4.43

金属铝的生产包括两个阶段: 1) 铝土矿的提取、纯化和脱水; 2) 将 Al_2O_3 熔于冰晶石 Na_3AlF_6 熔体中电解之。目前几乎普遍采取 Bayer 法来处理铝土矿。这个方法包括在 NaOH 水溶液中的溶解, 不溶杂质(红泥)的离析, 三水合物的分步沉淀和在 1200°C 焙烧。组成接近于“一水合物” AlOOH 的铝土矿需要更高浓度的 NaOH ($200\sim 300\text{ gL}^{-1}$) 以及更高的温度和压力 ($200\sim 250^\circ\text{C}$, 35 atm 即 3.5 MPa), 而组成接近于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的铝土矿则低些 ($100\sim 150\text{ gL}^{-1}\text{NaOH}$, $120\sim 140^\circ\text{C}$)。温度为 $940\sim 980^\circ\text{C}$ 时, 在一个排列着碳棒的钢槽中(阴极)进行电解, 阳极是碳。先要将 Al_2O_3 溶解在熔融的冰晶石中(Hérault-Hall 法), 但冰晶石是相当稀罕的矿物, 从格陵兰(岛)开采的产量每年仅有 30000 吨, 远远不能满足世界的需要。但在一个镀了铅的容器中通过下列反应可以制造人工冰晶石:



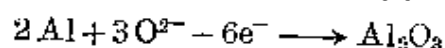
典型的电解质组成范围是 Na_3AlF_6 ($80\sim 85\%$), CaF_2 ($5\sim 7\%$), AlF_3 ($5\sim 7\%$), Al_2O_3 ($2\sim 8\%$, 间歇装料)。也参见 § 4.2.2 Li_2CO_3 的用途。详细的电解机理仍不十分清楚, 但标准的操作条件要求 4.5 V 时达到 10^5 A 以上及 0.7 Acm^{-2} 的电流密度。1 吨金属铝需要 1.89 吨 Al_2O_3 , 约 0.45 吨碳阳极材料, 0.07 吨 Na_3AlF_6 及

大约 15000 kWh 的电能。结果使得廉价电力成为商业上要考虑的最重要因素。铝的世界产量(1974 年)接近 1400 万吨/年,最主要的产家是美国(34%)、苏联(11%)、日本(9%)、加拿大(8%)、德意志联邦共和国(5%)和挪威(5%),除此以外,每年还有 3~4 百万吨合金可以循环使用。Al 及其合金的某些用途在下述专栏中注明。

金属铝及合金的某些用途

纯铝是一种银白色金属,具有许多可人意的性质:它既轻又无毒,有着好看的外观,并能做出光泽度高的表面。它具有高的热导率和电导率,极好的抗腐蚀性,无磁性,无火花。延性仅次于金,位于第二位,展性位于第六位。它的许多合金具有高机械强度和高抗张强度。铝及合金能被铸、辗、挤、锻、拉或用机床加工,易于制成筒、管、棒、线、板、片或箔。

铝之抗腐蚀不是因为它在电化学序列中的位置,而是由于表面迅速形成了一种致密的、惰性的氧化物层。若与石墨, Fe, Ni, Cu, Ag 或 Pb 接触,对于抗腐蚀性会有严重的破坏。接触到钢、Zn 和 Cd 时所受的影响取决于 pH 和暴露的条件。若对铝进行阳极化处理能使保护层增强,其过程包括将金属浸没于 15~20% H_2SO_4 中,然后将其与正极相联,使之变成氧化铝覆盖层:



一层 10~20 μm 厚的氧化物膜在 pH 4.5~8.7 之间能有极好的保护作用,足以胜任做外部建筑之用;厚一点的氧化物层(50~100 μm)还可以有抗磨损性。氧化物层可借浸渗合适的有机或无机化合物来上色,并可浸渗一些光敏物质能使摄影图象显影。用硝酸盐溶液或 NH_4HF_2 处理过的装饰性雕刻使得金属铝呈漂亮的羽毛结构。

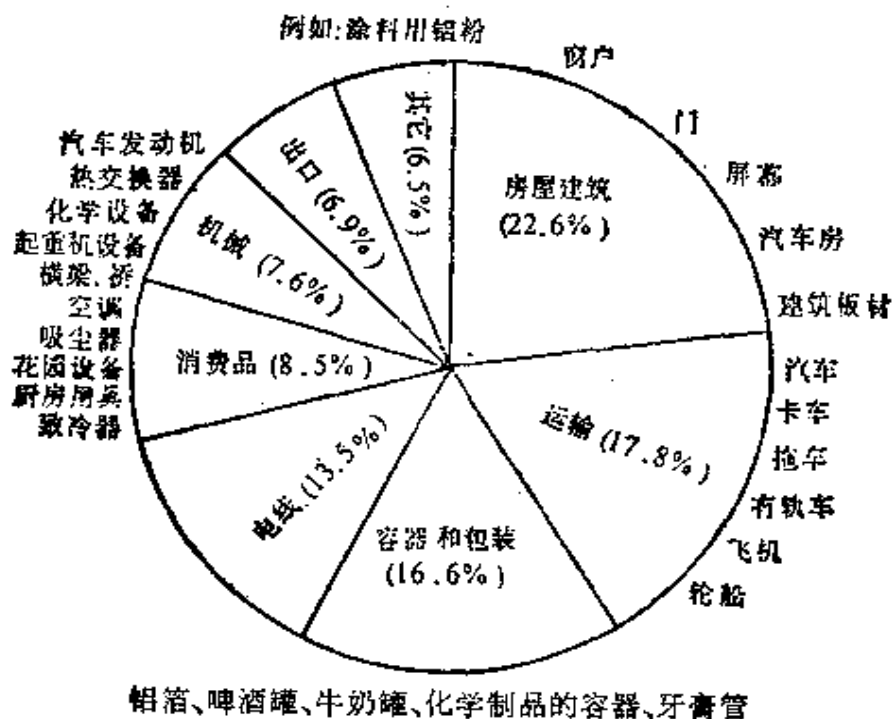
纯 Al 的许多机械性能借与 Cu, Mn, Si, Mg 或 Zn (表 A) 结合成合金而大大改进。Cu 的例子尤其重要,因为能观察到热处理时的微细的固态扩散过程。在室温下,Al 仅能溶解约 0.1% 的 Cu,这对其性质几乎没有影响,到了 548°C, Cu 的溶解度上升到最大值 5.65%,此种保持在亚稳态的固体溶液,当迅速骤冷至温度低于 65°C 就得到一个质软的可塑性合金。随后对成形材料在 100~150°C 老化几分钟,使合金因形成了 Guinier-Preston 区而硬化。在 1938 年 A. Guinier (法)和 G. D. Preston (英)曾独立地发现了这样的区,它是由 Cu 含量比基质中高的部分所组成的微圆片——约 4 个原子厚,

表 A 某些铝合金

1000 系列:	商业纯 Al(其它元素<1%), 除了机械强度有限外, 性能良好。用于化学设备、反射器、热交换器、建筑物和装饰性贴面。
2000 系列:	Cu 合金(约 5%), 极好的强度和机械加工性, 有限的抗腐蚀性, 用于需高强度/质量比的部件, 如载重汽车的拖车面板、飞机的结构件。
3000 系列:	Mn 合金(约 1.2%), 中等强度, 可塑性高, 用于炊具、热交换器、储存罐、遮篷、家具、公路标志、屋顶材料、边框等等。
4000 系列:	Si 合金(<1%), 低熔点, 低膨胀系数。用于铸件、铜焊和焊接的填料, 易于用阳极化处理成迷人的灰色。
5000 系列:	Mg 合金(0.3~5%), 强度和可焊性良好, 在海洋性气氛下有优秀的抗腐蚀性, 用于装饰品和门面装璜, 立灯支柱, 船、艇、低温实验容器、枪的底座、起重机零件。
6000 系列:	Mg/Si 合金, 良好的成型性和高抗腐蚀性, 用于建筑物、运输设备、桥梁、栏杆和焊接结构。
7000 系列:	Zn 合金(3~8%)加 Mg, 热处理和老化后具有极高的强度, 主要用于飞机结构, 活动装置和需要高强度/质量比的设备。

直到 100 个原子宽; 它们形成网状, 沿二维方向, 即(100)面, 粘附在主体晶格上, 第三个方向上没有。这种在晶格中扩展的粘附力是使合金变硬的基础。这个现象除了在技术上十分重要外, 还有特殊的意义。它是最早被承认的虽为单相, 但组成呈规则变化贯穿整个晶体范围的例子之一。

在表 A 中总结了一些典型的铝合金的性质和用途, 对于美国, 这些不同用途的分布情况如下图所示:



这些用途中有许多是日常见到的。另外,我们也许会注意到纯 Al 的电导率是同等体积纯 Cu 电导率的 63.5%。根据质量比,低密度的 Al 的电导率是 Cu 的 2.1 倍,再考虑到铝的抗腐蚀性和易于加工性,使得 Al 成为一种理想的电线用金属。确实,在美国,90% 以上的架空传输线是用 Al 合金制作的。

Al 现在广泛用于建筑业。第一个表面镀铝的高烟囱是 1952 年完成的,至今这种金属已是令人熟悉的建筑板、屏风、门窗和装饰性面板的材料。在飞机建造上的应用也是显而易见的,每架 Boeing 707 含有大约 50 吨 Al 合金,超音速 Concorde 飞机机架是用特殊合金 Hyduminium RR 58 制成的,其大致组成为(质量 %): Al 93.5, Cu 2.2, Mg 1.5, Fe 1.2, Ni 1.1, Si 0.2, 以及其它金属(Mn, Zn, Pb, Sn) 0.3%。

在宇航工业中,Al 极广泛地应用于火箭结构,外壳,燃料和氧化剂罐以及电子传动装置的铸造。Al 粉也常常用作需特大冲力的火箭发射用固体燃料中的组分 (§ 17.2.8)。曾送上天空的最大卫星之一(Echo II, 圆球直径 41 m, 在地球上能容易地用肉眼看到),是用 0.46 mm 厚的铝箔层压成形制成的。这也许恰好会使人想起 Jules Verne 在其预言冒险小说“从地球到月球”(1865)中,选择了 Al 作为其火箭的理想材料。书中人物之一谈论道:“它易被锻造成形,且分布范围极广,形成了大多数岩石的基质,比铁轻 3 倍,它似乎为了一个特殊的目的而被创造出来,那就是为了给我们的火箭提供材料。”

金属镓目前是作为铝工业的副产品而得到的。用 Bayer 法从铝矾土制铝的过程中,逐渐在碱溶液中富集了镓,使 Ga/Al 质量比从最初的约 1/5000 达到约 1/300; 用 Hg 电极电解这些提取物将使其进一步浓缩,然后用一个不锈钢阴极将镓酸钠溶液电解可得金属镓。用于半导体的超高纯镓是用酸和 O_2 在高温下进行进一步化学处理,然后借结晶和区域精炼法得到。镓有美丽的亮蓝色外观;它能湿润玻璃、陶瓷和大多数其它表面(除了石英、石墨和聚四氟乙烯),将它涂在玻璃上可形成光亮的镜子。它主要用于半导体技术 (§ 7.3.6)。例如, GaAs (和 Ge 是等电子体)能直接将电转化成相干光(激光二极管),并被用于电致光发射二极管中(LEDs);它也用于其它半导体材料的掺杂并用于固态仪器如晶体管中。化合物 $MgGa_2O_4$, 当用二价杂质如 Mn^{2+} 激活后,被用作一

种亮绿色磷光体的紫外-活化粉, 这是静电复印机的用户所熟悉的。另外一种非常重要的用途是在铀的光谱分析中用于增加各个谱带的灵敏度。还有一些次要的用途如用于高温液封、差压计的流体和传热介质以及低温焊料。

铟, 类似于镓, 一般是在提炼其它元素 (Pb/Zn) 过程中而被富集, 然后用电解法回收。它是一种柔软的具有耀眼光泽的银白色金属, 弯曲时发出高声调的“尖叫”(象 Sn 一样)。以前它多用于保护轴承不受磨损和腐蚀, 但近年来应用的型式已有改变, 现在铟最重要的用途是在低熔合金和电子仪器中。例如低熔的全保险装置, 热稳定器和自动灭火喷水设备可用 In 和 Bi, Cd, Pb 及 Sn 的合金 (熔点 $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$), 而在高真空设备中, 金属和非金属的结合处用富铟的焊料密封是有效的。在 Ge 上制造 p-n-p 晶体管节, 铟的应用尤其重要, 它能使得半导体焊接在低温进行, 此金属的柔软性也使得 Ge 在逐渐冷却过程中应力减至最小。象 InAs 和 InSb 这样的所谓 III-V 半导体被应用于低温晶体管、热敏电阻和光学仪器(光导), 而 InP 被用于高温晶体管中。此外, 一个次要的用途是利用 In 的高效中子捕获截面, 作为某些核反应堆控制棒的组分。

工业级的铊是从其它元素 (Ni, Zn, Cd, In, Ge, Pb, As, Se, Te) 的烟道灰中提纯的。将其溶于热的稀酸中, 然后沉淀出不溶的 PbSO_4 , 再加 HCl 沉淀出 TlCl 。进一步的纯化是通过在稀 H_2SO_4 中用短 Pt 丝电极电解 Tl_2SO_4 而实现的, 随后在 H_2 气氛下于 $350 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 使沉积的金属铊熔化。铊的单质和化合物都是极毒的, 皮肤接触、咽下和吸入都是危险的。可溶 Tl 化合物在空气中的最大允许浓度是 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。我们会注意到 Tl 在周期表中的前后位置, 它位于两个有毒的重金属 Hg 和 Pb 之间。以前 Tl_2SO_4 广泛作为杀鼠剂和灭蚊剂使用, 但它无嗅无味, 普遍使用太危险, 所以现在许多国家已经禁用。工业上对铊化合物的使用提出过许

多建议,但还没有一个有实质性的发展。鉴于 TlBr 和 TlI 对于长波是透明的,所以在红外技术上显现出一些特殊的用途,并可能适用于光敏二极管和红外检测器中。极高浓度的铊的甲酸盐和丙二酸盐的水溶液已被应用于小规模矿物分离并确定其密度;一个含有几乎等质量的这些盐的饱和溶液(Clerici 溶液)在 20°C 时密度为 $4.324\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,渐次降低的密度可借稀释得到。

7.2.3 元素的性质

第 III 族元素(包括硼)的原子性质列于表 7.4 中进行比较。所有元素的原子序数都是奇数,与此相应,几乎没有稳定的同位素。关于原子量的各种不同精密度业已讨论过 (§ 1.5.1)。电子构型均为 ns^2np^1 ,但是内层的核变化相当大;对于 B 和 Al 来说,里层

表 7.4 III 族元素的原子性质

性质	B	Al	Ga	In	Tl
原子序数	5	13	31	49	81
天然存在同位素的数目	2	1	2	2	2
原子量	10.81	26.98154	69.72	114.82	204.383
电子构型	$[\text{He}]2s^22p^1$	$[\text{Ne}]3s^23p^1$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2p^1$
电离能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$					
I	800.5	577.4	578.6	558.2	589.1
II	2423.5	1816.1	1978.8	1830.2	1970.5
III	3658.7	2744.1	2962.3	2704.0	2877.4
金属半径/pm (80~90)	143		135(见正文)	167	170
离子半径/pm					
III	27 ^(a)	53.5	62.0	80.0	88.5
(6-配位)					
I	—	—	120	140	150

(a) B^{III} 的标准“离子半径”。

是稀有气体核; 对 Ga 和 In, 是稀有气体核加 d^{10} ; 对 Tl, 是稀有气体核加 $4f^{14}5d^{10}$ 。这种变化对于本族化学性质的趋势有实质性的影响, 在元素的电离能上也有反映。因此如图 7.1 所示, 预计的从 B 到 Al 电离能降低后再到 Ga 并不进一步降低, 这是因为原子半径的 d 区收缩以及由于增加了 10 个 d 电子后实际上又不能完全屏蔽掉核上额外增加的 10 个正电荷而使得元素有效核电荷增高的缘故。类似地, 在 Ga 和 In 之间降低后, 到 Tl 又次序颠倒, 是由于 f 区的进一步影响或镧系收缩的结果。值得注意的是, 对 IIIB 元素的这些不规律性, 在 IIIA 元素 Sc, Y 和 La 之间并不存在, 它们的电离能是稳定降低的。从 B 和 Al 始, 所有的 5 个元素具有同样的内核(稀有气体核)。这对于两个分族的比较化学有着决定性的影响。

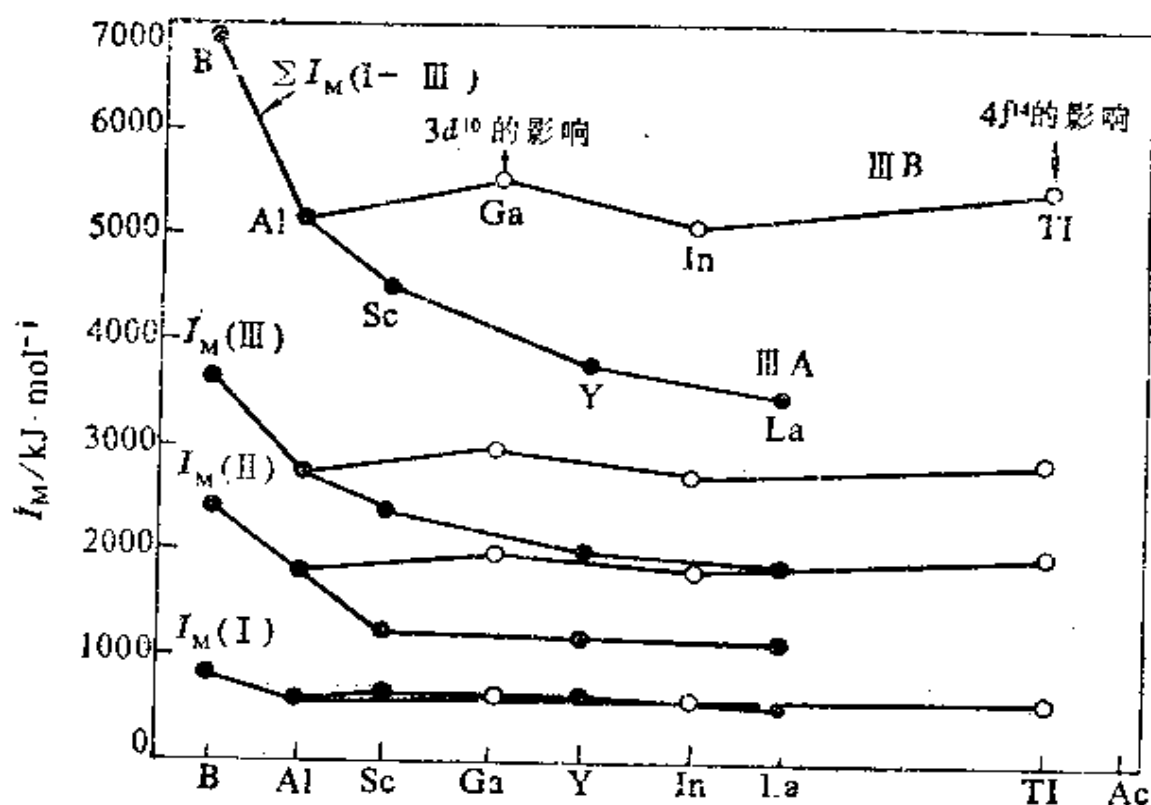


图 7.1 IIIA 族和 IIIB 族元素的逐级电离能 $I_M(I)$, $I_M(II)$, $I_M(III)$ 及其总和 Σ 的变化趋势

硼是以共价键结合的、耐熔的、硬度高的非金属绝缘体,因此在物理性质上与 Al, Ga, In, Tl 没有直接的可比性,后者均为低熔的、相当柔软的金属,具有很低的电阻率(表 7.5)。这些金属的熔化热和蒸发热也比硼低得多,并有随着原子序数增大而降低的趋势。所有这些性质中,这几个金属与相邻金属 Zn, Cd, Hg, Sn, Pb 等等类似。在这种情况下,其性质也许都是和电子数相当少时适合于形成金属键有关。有些人将这一点看为“惰性电子对效应”的一种表现(§ 7.2.4)。在这些元素中,原子之间的距离也比从一般变化趋势所预测的略微大些。

表 7.5 III 族元素的物理性质

性 质	B	Al	Ga	In	Tl
熔点/°C	2180	660.37	29.78	156.61	303.5
沸点/°C	约 3650	2467	2403	2080	1457
密度(20°C)/g·cm ⁻³	2.35	2.699	5.904	7.31	11.85
硬度(Mohs)	9.5 ^a	2.75	1.5	1.2	-1.3
$\Delta H_{fus}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	23.60	10.50	5.59	3.26	4.31
$\Delta H_{vap}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	504.5	290.8	270.2	221.8	166.1
$\Delta H_f(\text{单原子气体})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	571.1	321.7	286.2	243.1	180.7
电阻率/ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	6.7×10^{11}	2.655	约 27 ^(a)	8.37	18
$E^\circ(\text{M}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{M}(\text{s}))/\text{V}$	-0.87 ^(b)	-1.66	-0.56	-0.34	+1.26
$E^\circ(\text{M}^+ + \text{e}^- = \text{M}(\text{s}))/\text{V}$	—	0.55	-0.79(酸) -1.39(碱)	-0.18	-0.34
电负性 x	2.0	1.5	1.6	1.7	1.8

(a) 晶体 Ga 的电阻显著各向异性, 三个正交方向的值是: a 17.5, b 8.20, c 55.3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。液体 Ga 在 30°C 的电阻值是 25.8 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

(b) 对于反应 $\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{B}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$ 的 E° 。

Al 的晶体结构是面心立方(fcc), 许多金属的一种典型结构。每个 Al 周围有 12 个最近的邻居, 距离为 286 pm。Tl 也具有典型的金属结构(hcp), 有 12 个最近的邻居位于 340 pm 处。镧具有特殊的结构, 稍稍偏离了规则的紧密堆积排列; 结构是面心四方,

① 原文为 11, 有误。译者注。

每个铟有 4 个邻居位于 324 pm, 还有 8 个在稍远处, 位于 336 pm。镓有着独特的正交晶系结构(假四方晶体), 其中每个镓有一个非常近的邻居, 位于 244 pm, 还有 6 个远一点的邻居, 两两位于 270, 273, 279 pm。其结构非常类似于碘。准分子 Ga_2 的出现也许是由于 Ga 紧接着第一过渡系列, 在 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ 芯外面有一个 p 电子可以部分配对使相邻原子相互作用的结果。因此它可以和 Hg 相比较, Hg 也有极低的熔点并且接在镧系元素之后完成了 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ “准稀有气体”构型。注意, 在金属 Ga 中所有原子之间的接触都比 Al 少, 又一次强调了“ d 区收缩”的存在。当熔化时, 镓的收缩也是异常的, 它的液相体积比固相小 3.4%; 周期表中下一个元素 Ge 也有同样的现象, 除了众所周知的 H_2O 的例子外, Sb 和 Bi 也是如此。在每种情况下, 都是固体中的结构特征被打破了, 使在液态中原子之间能够得到更有效的重叠。

IIIB 族元素的标准电极电势反映了水溶液中 +3 氧化态稳定性的降低以及存在形成 +1 氧化态化合物的倾向, Tl 尤其如此 (§ 7.2.4)。IA 和 IIA 族中那样氧化态电正性增加的倾向在 IIIB

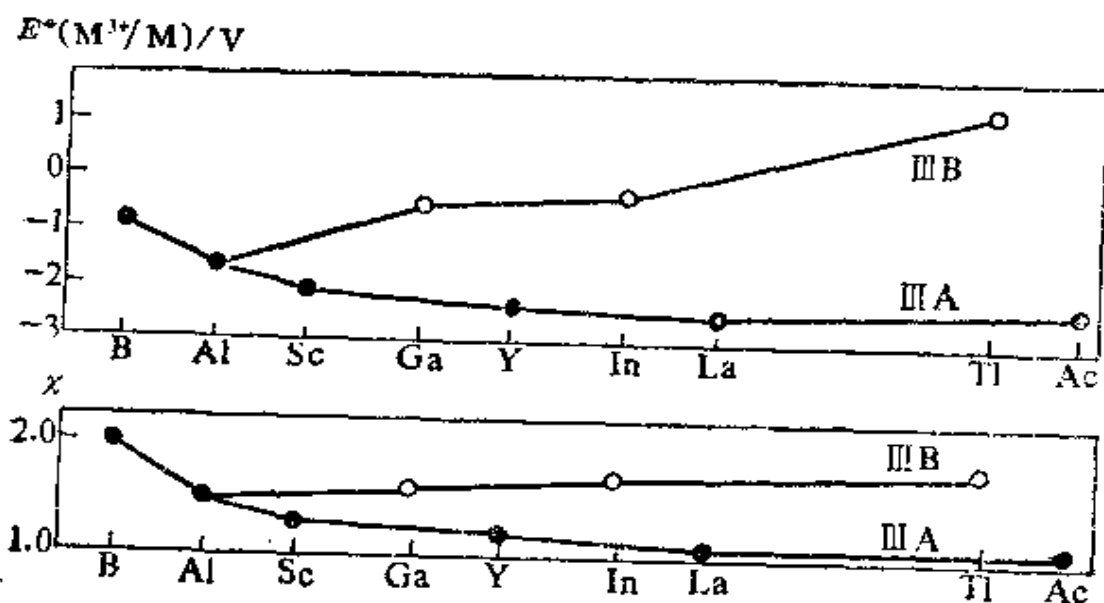
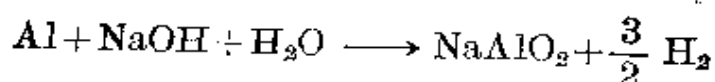


图 7.2 IIIA 族和 IIIB 族元素标准电极电势 E° 和电负性 χ 的变化趋势

族中并不存在,但正如所预料的,存在于 IIIA 族中(图 7.2)。类似地,在系列 $B > Al > Sc > Y > La > Ac$ 中电负性稳定降低,在 IIIB 族中次序正好相反,是从 Al 到 Tl,电负性稳定地增加。

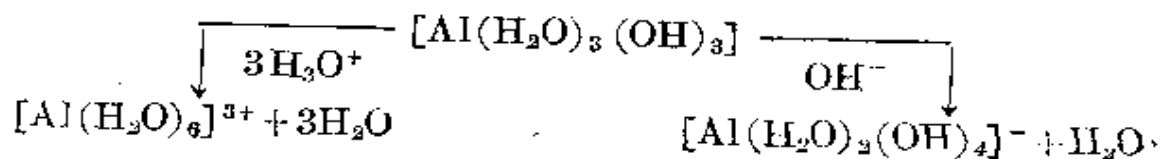
7.2.4 元素的化学活泼性及其递变

第 III 族的金属与非金属元素硼在两个方面有明显的区别:一是在中等温度下金属有更大的化学反应性,二是在水溶液中完全肯定的阳离子化学。还要引起注意的是这些金属缺少一系列易挥发的氢化物和其它类似于硼烷和碳硼烷的簇状化合物。当加热时,Al 与大多数非金属元素结合,得到化合物如 AlN , Al_2S_3 , AlX_3 等。它也和周期表中所有的金属元素形成金属间化合物。鉴于它对氧有很大的亲合性,所以借 K. Goldschmidt 的铝热法用铝作还原剂来制取 Cr, Mn, V 等。细粉状金属铝接触液氧 O_2 时能发生爆炸,但对于正常的金属样品,表面附着的保护性氧化膜阻止其与氧、水或稀酸发生明显的反应;铝与汞生成汞齐,与某些电正性金属的盐溶液接触会使其氧化膜破坏并允许它进一步发生反应。铝也易溶于热浓盐酸中,在室温下可溶于 NaOH 或 KOH 水溶液,并释放出 H_2 。后者的反应有时写作:

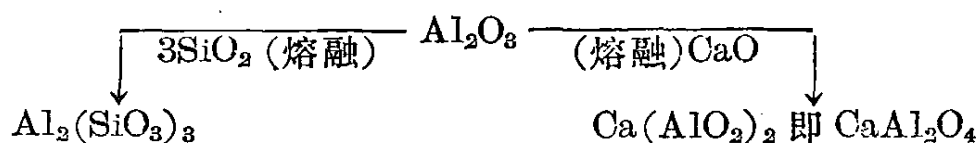


然而在溶液中的物质很可能是水合的四羟基合铝阴离子 $[Al(OH)_4]^-$ (aq) 或 $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$ 。

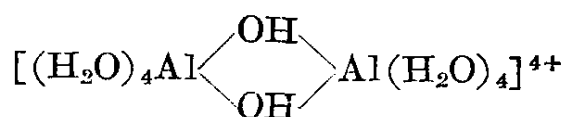
$Al(OH)_3$ 是两性的,或者成盐或者成铝酸盐(希腊语 *ἀμφοτέρως*, *amphoterōs*; 以两种方式)。因此新沉淀的氢氧化物既易溶于酸也易溶于碱。



在这些反应中,铝的配位数已全都假定为 6,然而在此点上很难有合适的直接证据。两性也表现在无水反应中,如:



铝的弱酸化合物普遍水解为 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ 和相应的氢化物,如 $\text{Al}_2\text{S}_3 \longrightarrow 3\text{H}_2\text{S}$, $\text{AlN} \longrightarrow \text{NH}_3$, 以及 $\text{Al}_4\text{C}_3 \longrightarrow 3\text{CH}_4$ 。与此类似,铝的氰化物、醋酸盐和碳酸盐在水溶液中是不稳定的。铝的卤化物和其它盐如硝酸盐和硫酸盐的水解是不完全的,但其水溶液呈酸性,因为水合阳离子 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 能起到质子给予体的作用而生成 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ 等等。如果 pH 逐渐增大,这种单核质点的去质子化作用要伴随着通过 OH 桥的聚合,生成如下的质点:



随后是水合氧化物的沉淀。这对于使水净化有特殊的用途。因为

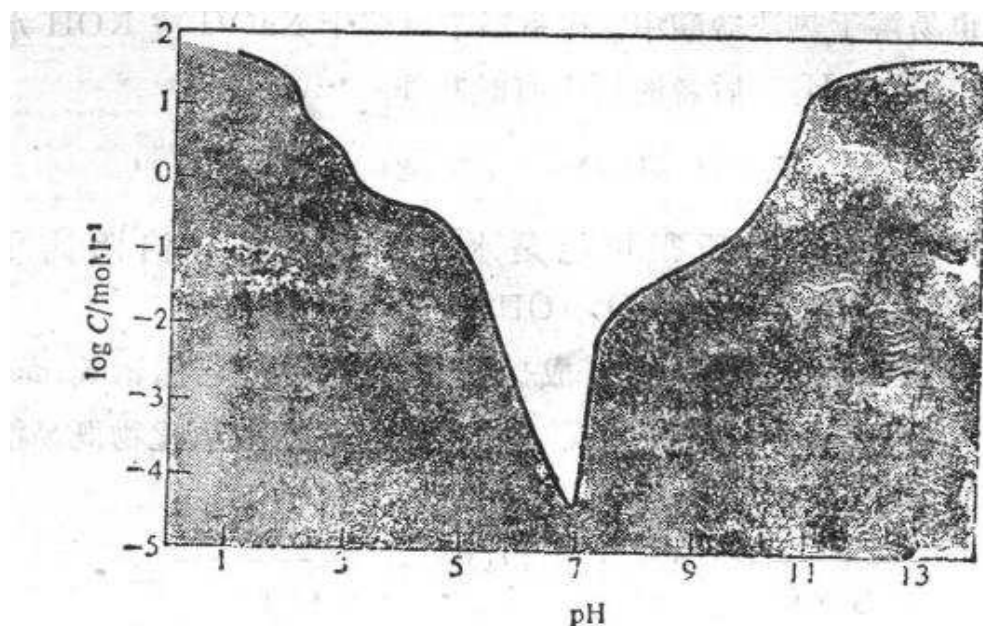
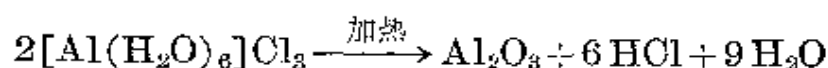


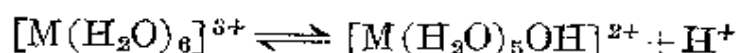
图 7.3 Al 盐浓度的对数随 pH 变化示意图(见正文)

氢氧化物沉淀在细微悬浮颗粒上的成核作用使悬浮物得以除去。进一步增大 pH 导致重新溶解生成铝酸盐 (图 7.3)。对于 Be^{II} , Zn^{II} , Ga^{III} , Sn^{II} , Pb^{II} 等也表现出类似的行为。关于两性物的详细定量理论是难于建立的, 但已经知道两性行为的存在是当: a) 阳离子弱碱性, b) 其氢氧化物中等程度不溶, 以及 c) 水合质点也能作为质子给予体时²。

无水 Al 盐不能由加热相应的水合物而制得, 其原因与这些化合物的两性和水解有密切关系。例如, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 实际上是 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, Al—O 之间的强度阻止了 Al—Cl 键的形成:



Ga^{III} 盐的两性行为与 Al^{III} 盐类似。实际上, Ga_2O_3 酸性比 Al_2O_3 略强, 镓酸盐溶液有比铝酸盐更稳定的倾向, 这与下列平衡的 $\text{p}K_a$ 数值一致:



对 Al 是 4.95, 对 Ga 是 2.60。铟比镓碱性大, 只有弱的两性。铟不溶于碱性水溶液, 而镓是溶的。这种碱性次序上的交替可与 § 7.2.3 中提到的电子因素和半径因素联系起来。铊表现为一个中强碱, 但是严格地说它不能和本族其它元素相比较。因为铊在水溶液中一般以 Tl^{I} 形式存在。例如金属铊容易失去光泽, 并与水蒸汽或潮湿空气反应生成 TlOH 。表 7.5 中的电极电势数据表明, 在水溶液中 Tl^{I} 比 Tl^{III} 稳定得多, 并暗示 Tl^{III} 化合物能作为强氧化剂。

Tl^{I} 的化合物与碱金属的化合物有许多类似性: TlOH 极易溶并是一个强碱; Tl_2CO_3 也可溶并类似于相应的 Na 和 K 的化合

² C. S. G. Phillips and R. J. P. Williams, *Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Chap. 14; Vol. 2, pp. 524~5, Oxford University Press, Oxford, 1966.

物; Tl^{I} 形成无色的、完好结晶的许多含氧酸盐, 而且这些化合物有成无水化合物的倾向, 正如类似大小的 Rb 和 Cs 的化合物一样; 由于水解的结果, Tl^{I} 的弱酸盐在水溶液中有碱性反应; Tl^{I} 形成多硫化物(如 Tl_2S_5)和多碘化物等等。在其它方面, Tl^{I} 更象极化程度高的 Ag^+ , 如铬酸盐、硫化物、砷酸盐和卤化物的颜色及不溶性, 然而它在水溶液中不形成氨配合物, 其叠氮化物是非爆炸性的。

第 III 族中 +1 氧化态的稳定性按 $\text{Al} < \text{Ga} < \text{In} < \text{Tl}$ 的次序增加, 许多 M^{I} 化合物的例子在以下几节中给出。有比本族价数低 2 的氧化态存在, 这有时称为“惰性电子对效应”, 但应分清这只是一种描述而不是一种解释。这种现象在 p 区的重元素中是相当普遍的(即过渡后元素或 B 分族)。例如, Sn 和 Pb 通常以 +2 和 +4 两种氧化态存在; P , As , Sb 和 Bi 以 +3 和 +5 氧化态存在; S , Se , Te , Po 以 +2, +4 和 +6 态存在等等。术语“惰性电子对效应”有时使人误解, 因为它意味着涉及到 ns^2 电子时, 在成键过程中所需要的能量按顺序 $\text{Al} < \text{Ga} < \text{In} < \text{Tl}$ 而增加。从表 7.4 说明并非如此(实际上顺序为 $\text{In} < \text{Al} < \text{Tl} < \text{Ga}$)。不如解释为从 Al 到 Tl 随着原子的增大, 成键能力降低了, 因而涉及到 s 电子成键所需要的能量不能由形成 2 个另外的键释放出的能量所补偿。这种论据难以定量, 因为必要的能量项并不知道。所以用简单的离子键模型去计算 MX_3 的生成热是不现实的 (§ 4.3.1), 因为象 TlCl_3 这样的化合物并不是离子型, 即 $[\text{Tl}^{3+}(\text{Cl}^-)_3]$ ——对于每个元素, $\text{M}(\text{g})$ 到 $\text{M}^{3+}(\text{g})$ 的电离能大于 $5000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 M^{3+} 和 X^- 之间实际的共价相互作用也应估计到。在没有半经验键能数据或分子轨道从头计算的情况下, 只可能注意到当族中原子序数增加时, 较高的氧化态相对于较低的氧化态来说稳定性渐渐降低。例如, 这可以通过比较表 7.5 所列的水溶液中 M^{III} 和 M^{I} 的标准电极电势

看到。类似地,从一些可用的不完全的数据中看来,好像无水卤化物 MX 的生成焓近似地保持常数,但从 Al 到 Tl , MX_3 ($X=Cl, Br, I$) 的生成焓不规则地降低。总的结果不仅取决于简单的 Born-Haber 项 (§ 4.3.2), 也取决于几个其它因素的综合, 包括结构和键型的变化、共价效应、水合焓、熵效应等等, 而且所有数据的定量关系还不能得到。

IIIB 族金属提供了一个良好的范例来说明一个一般的规律, 即一个元素在低氧化态比高氧化态有更高的电正性: 低价氧化物及氢氧化物碱性强, 而高价氧化物和氢氧化物酸性强。对于此种性质的解释与比较 IIA 和 IA (§ 5.2.3) 时已讨论过的相似, 并视电离能的数值、阳离子的大小、水合焓及熵等而定。而且, 在水合阳离子 $M(H_2O)^{n+}$ 上的电荷越高, 越易作为质子给予体。

其它同族变化趋势将在下面几节中介绍。

7.3 铝、镓、铟、铊的化合物

7.3.1 氢化物及有关的配合物^{3,4}

硼氢化物的广 阔的共价化学与第 III 族较重元素的化学之间找不到相似之处。 AlH_3 是无色的, 不易挥发的固体, 能通过 $Al-H-Al$ 键广泛聚合; 在 $150\sim 200^\circ C$ 以上对热不稳定, 是一种强还原剂, 并与水和其它质子试剂激烈反应释放出 H_2 。氢化铝的几种晶体和非晶体已有描述, $\alpha-AlH_3$ 的结构已用 X-射线衍射和中子衍射确定⁵: 每个 Al 周围 172 pm 处由 6 个 H 原子位于八面

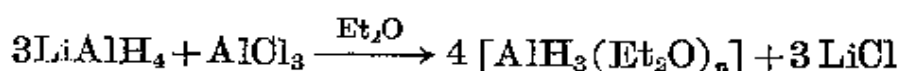
³ E. Wiberg and E. Amberger, *Hydrides of the Elements of Main Groups I~IV*, Chaps. 5 and 6, pp. 381~461, Elsevier, Amsterdam, 1971.

⁴ N.N. Greenwood, Gallium hydride and its derivatives, Chap. 3 in E. A. V. Ebsworth, A. G. Maddock, and A. G. Sharpe (eds.), *New Pathways in Inorganic Chemistry*, pp. 37~64, Cambridge University Press, Cambridge, 1968.

⁵ J. W. Turley and H. W. Rinn, The crystal structure of aluminium hydride, *Inorg. Chem.* **8**, 18~22(1969).

体顶点, Al—H—Al 角度是 141° 。每个 Al 参与 6 个桥键, 所有的 Al—H 距离相等, 这使人想起存在于硼烷中的三中心两电子键 (§ 6.4.2)。最近的 Al...Al 距离是 324 pm, 明显短于金属铝中的距离 (349 pm), 但没有直接的金属-金属键, 而且 AlH_3 的密度 ($1.477\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 显著地小于 Al ($2.699\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); 这是因为在金属 Al 中, 所有的 12 个最近的邻居都处于 340 pm, 而在 AlH_3 中, 有 6 个 Al 在 324 pm, 6 个在 445 pm。

AlH_3 最好在非常小心的控制条件下用 LiAlH_4 的醚溶液和 AlCl_3 制备⁶。



除去 LiCl 后, 其滤液如果停留在这个阶段, 会迅速沉淀出一种难处理的、组成可变的醚合物。为避免这点, 要使溶液中有过量 LiAlH_4 并加一些 LiBH_4 , 在有大量过剩苯存在时于 $76\sim 79^\circ\text{C}$ 回流, 则迅速生成 $\alpha\text{-AlH}_3$ 晶体。条件稍稍改变就会导致其它不溶剂化的 AlH_3 晶态生成, 其中有 6 个已得到证明。

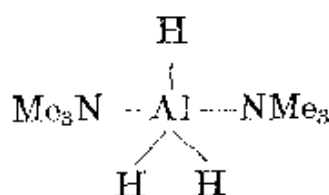
AlH_3 易于和强 Lewis 碱 [L] 形成加合物, 但这些加合物借下列反应制备更方便:



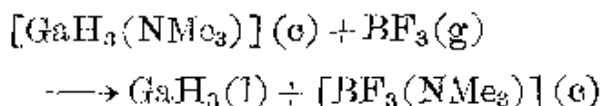
$[\text{AlH}_3(\text{NMe}_3)]$ 具有四面体结构, 并能进一步结合 1 mol 配位体生成 $[\text{AlH}_3(\text{NMe}_3)_2]$, 这是第一个表明 Al 采取五配位三角双锥结构的化合物⁷。

⁶ F. M. Brower, N. E. Matzek, P. F. Reigler, H. W. Rinn, O. B. Roberts, D. L. Schmidt, J. A. Shover, and K. Terada, Preparation and properties of aluminium hydride, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2450~3 (1976)。

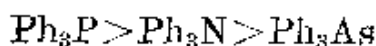
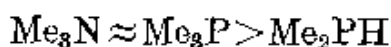
⁷ G. W. Fraser, N. N. Greenwood, and B. P. Straughan, Aluminium hydride adducts of trimethylamine: vibrational spectra and structure, *J. Chem. Soc.* (1963) 3742~9. G. W. Heitsch, C. E. Nordman, and R. W. Parry, The crystal structure and dipole moment in solution of the compound $\text{AlH}_3\cdot 2\text{NMe}_3$, *Inorg. Chem.* **2**, 508~12 (1963)。



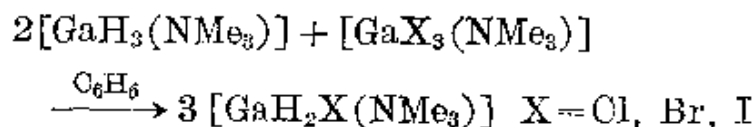
氢化镓是一个粘滞的液体，熔点 -15°C ，在室温下定量分解为 Ga 和 H_2 ，在没有溶剂存在的条件下可借低温取代反应制备：



加合物 $[\text{GaH}_3(\text{NMe}_3)]$ 是一个无色的晶状化合物，熔点 70.5°C ，它由 LiGaH_4 的醚溶液和 NMe_3HCl 反应定量生成；象 Al 的类似化合物一样，能进一步加合 1 mol 配位体得到三角双锥的 $[\text{GaH}_3(\text{NMe}_3)_2]$ 。现已制备出大量的配合物，1:1 加合物的稳定性按下列顺序降低⁴：

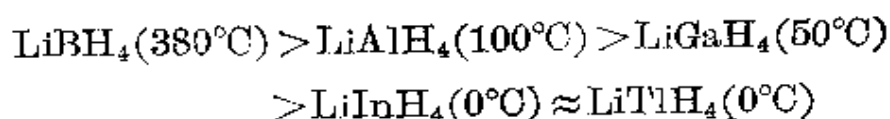


$[\text{GaH}_2\text{X}(\text{NMe}_3)]$ 型和 $[\text{GaHX}_2(\text{NMe}_3)]$ 型配合物易于由 HCl 或 HBr 与 GaH_3 配合物在低温下反应制备或由下列反应制备：

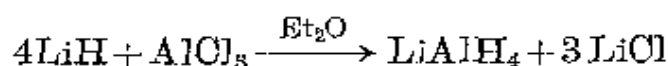


这些各种各样的配合物的相对稳定性可用 § 6.7.1 讨论过的因素项给予合理的说明。

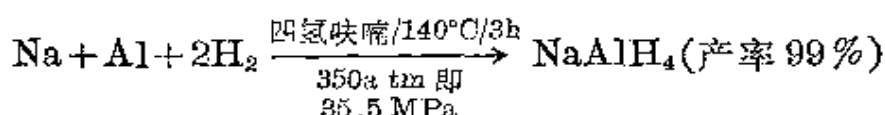
InH_3 和 TlH_3 似乎太不稳定以致在未配合的状态下无法存在，然而低温下它们可在醚溶液中暂时存在。关于四氢合物的热稳定性有类似的降低也引起了注意，例如 Li 盐迅速分解的温度遵循下列顺序：



LiAlH_4 是白色的晶状固体, 在干燥空气中稳定, 但遇潮湿的质子溶剂和许多有机官能团时有高度的反应活性。它易于溶解在乙醚中(在室温下, 每 100 g 可约溶 29 g), 所以一般在此溶剂中使用。 LiAlH_4 自从 35 年前⁸ 被发现以来, 已证明它是一种杰出的多能还原剂(见专栏)。它可以通过下面的反应以实验室(或工业)规模制备:



工业规模(若干吨)生产时, 也可用元素直接高压反应制备或通过生成 Na 类似物作为中间物制备更好。

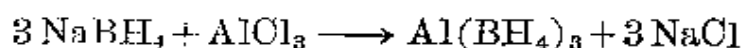


然后用 LiCl 在 Et_2O 中用置换法得到 Li 盐。 LiAlH_4 的 X-射线晶体结构表明存在四面体 AlH_4 的基团 ($\text{Al}-\text{H} 155\text{ pm}$), 由 Li 借下列方式成桥: 每个 Li 周围有 4 个 H 在 $188 \sim 200\text{ pm}$ (比较在 LiH 中的 204 pm), 第五个 H 在 216 pm 。因此键大大地偏离了简单的离子式 $\text{Li}^+\text{AlH}_4^-$, 看来实际上是共价键 (§ 3.6), 正如在其它配合氢化物中所发现的一样。

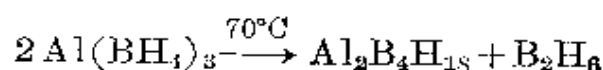
已了解到的其它 Al 的配合氢化物包括: Li_3AlH_6 , M^IAlH_4 ($\text{M}^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$), $\text{M}^{II}(\text{AlH}_4)_2$ ($\text{M}^{II} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$), $\text{Ga}(\text{AlH}_4)_3$, $\text{M}^I(\text{AlH}_3\text{R})$, $\text{M}^I(\text{AlH}_2\text{R}_2)$, $\text{M}^I[\text{AlH}(\text{OEt})_3]$ 等等(见专栏)。最重

⁸ A. E. Finhold, A. C. Bond, and H. J. Schlesinger, Lithium aluminium hydride, aluminium hydride, and lithium gallium hydride, and some of their applications in organic and inorganic chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1199~1203 (1947). see also R. T. Sanderson, More on complex hydrides, *Chem & Eng News* 29 Nov. 1976, p. 3.

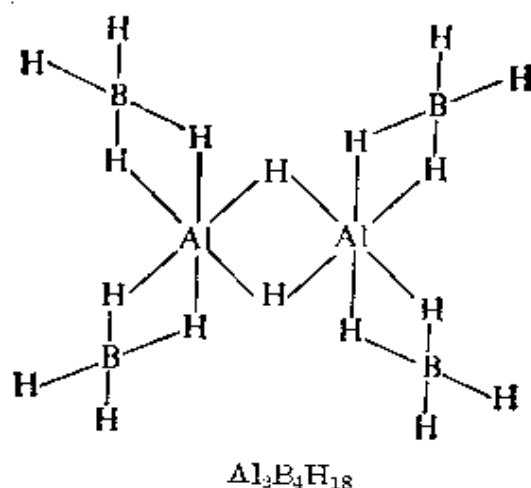
要的配合物 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 也已提到过 (§ 6.4.4); 它是一个无色的液体, 熔点 -64.5°C , 沸点 $+44.5^\circ\text{C}$ 。最好在无溶剂的条件下借反应



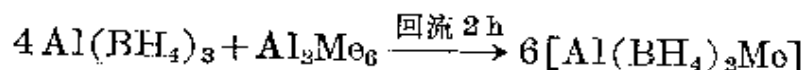
来制备。 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 是第一个被认为是流变型的化合物 (1955), 而它受热分解产生的新化合物是首先通过 nmr 发现的, 并利用 nmr 来刻画其结构特征。



其双核配合物也是流变的, 具有如下结构:



在室温下 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 定量地以气相和 Al_2Me_6 (§ 7.3.6) 反应给出 $[\text{Al}(\text{BH}_4)_2\text{Me}]$ (熔点 -76°C), 其母体化合物中的一个 BH_4 基团被 Me 基取代:



气相电子衍射研究揭示了这种特殊结构, 其中 5 配位 Al 原子有四方锥几何构型 (图 7.4a)^{9a}。重原子 OAlB_2 是共面的, 对称性接近

^{9a} M. T. Barlow, C. J. Dain, A. J. Downs, P. D. P. Thomas, and D. W. H. Rankine, Group III tetrahydroborates. Part 3. The molecular structure of methylaluminium bis (tetrahydroborate) in the gas phase as revealed by electron diffraction, *JCS Dalton* 1980, 1874~8.

于 C_{2v} 。对于 $[\text{Ga}(\text{BH}_4)_2\text{H}]$, 已用 X-射线衍射发现具有类似的结构, 它是由 LiBH_4 和 GaCl_3 在 -45°C 干法反应制备的^{9b}。

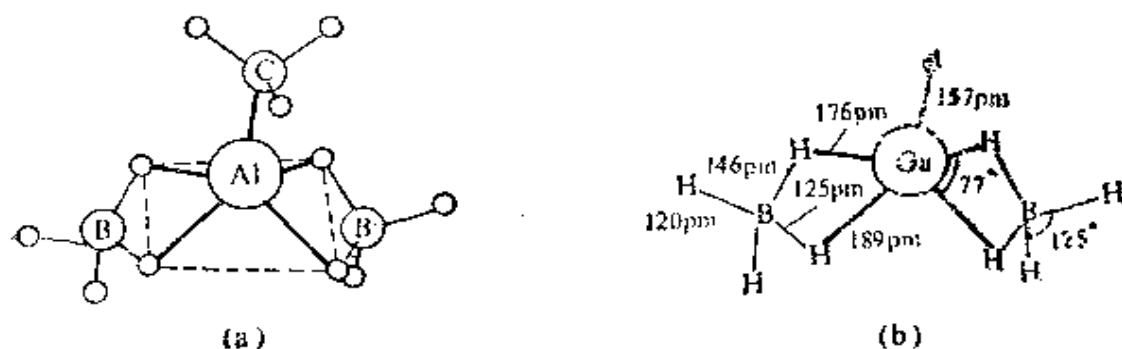


图 7.4 (a) 由中子衍射揭示的 $[\text{MeAl}(\text{BH}_4)_2]$ 的结构 (b) 由低温 X-射线衍射法确定的 $[\text{HGa}(\text{BH}_4)_2]$ 的结构和关键尺度

LiAlH_4 的合成反应^{3,9}

无论对于无机物还是有机物, LiAlH_4 都是一种多能的还原剂和氢化试剂。用无机卤化物反应得到的产物取决于相应的四水合铝酸盐, 氢化物和元素的相对稳定性。例如, 与 BeCl_2 反应得到 $\text{Be}(\text{AlH}_4)_2$, 而用 BCl_3 得到 B_2H_6 , 而用 HgI_2 得到金属 Hg 。用 Cu , Ag , Au , Zn , Cd , Hg 的卤化物在低温下反应, 有一些不稳定氢化物生成的迹象, 但在室温下反应都被还原为金属。第 IV 和 V 主族的卤化物反应产生相应的氢化物, 因为 AlH_3 衍生物不稳定或不存在, 因此 SiCl_4 , GeCl_4 和 SnCl_4 生成 MH_4 和一些取代的卤化物如 $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ 生成 $\text{R}_n\text{SiH}_{4-n}$ 。类似地, PCl_3 (和 PCl_5), AsCl_3 和 SbCl_3 生成 MH_3 , 而 BiCl_3 被还原为金属, PhAsCl_2 给出 PhAsH_2 以及 Ph_2SbCl 给出 Ph_2SbH 等等。关于氧化物的工作做得不多, 仅仅知道 COCl_2 产生 MeOH , NO 产生连二次硝酸 $\text{HON}=\text{NOH}$ (可做成 Ag 盐分离出来), CO_2 取决于反应条件生成 $\text{LiAl}(\text{OMe})_4$ 或 $\text{LiAl}(\text{OCH}_2\text{O})_2$ 。

^{9b} M. T. Barlow, C. J. Dain, A. J. Downs, G. S. Laurensen, and D. W. H. Rankin, Group 3 Tetrahydroborates, Part 4. The molecular structure of hydri-dogallium bis (tetrahydroborate) in the gas phase as determined by electron diffraction, *JOS Dalton*, 1982, 597~602.

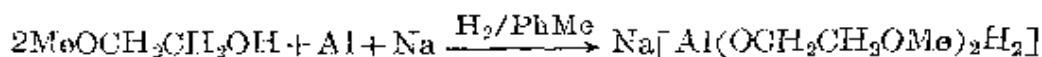
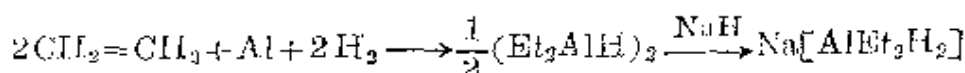
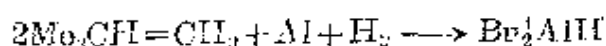
⁹ N. G. Gaylord, *Reduction with Complex Metal Hydrides*, Interscience, New York, 1956, 1046pp.

LiAlH_4 的真正重要性在于有机合成上的应用。它从 1948 年开始成为商品,截至 1951 年已知能与之反应的官能团数目是 23 个,到了 1970 年已上升到 60 个以上。尽管如此, LiAlH_4 的全盛期似乎在 20 世纪 60 年代后期已经达到。而现在,在许多系统中,它正在被选择性更好的硼氢化合物或有机金属氢化物(见下文)所取代 (§ 6.4.4)。反应常常在乙醚溶液中进行,随后在合适的条件下通过中间物的水解得到化合物。表 A 中举出了典型的例子。

表 A 用 LiAlH_4 还原的产物

化合物	产物	化合物	产物
活性 >C=C<	>CH-CH<	$\text{SCR}_2\text{-CH}_2$	$\text{R}_2\text{C(SH)CHR}_2$
RCH=CH_2	$[\text{A}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})_4]^-$	RSSR	RSH
C_2H_2	$[\text{AlH}(\text{CH=CH}_2)_3]^-$	RCOSR	RCH_2OH
$\text{RC}\equiv\text{CH}$	RCH=CH_2	RCSNH_2	RCH_2NH_2
RX	RH (非芳基)	RSON	RSH
ROH	$[\text{Al}(\text{OR})_4]^-$ 或 $[\text{AlH}(\text{OR})_3]^-$	R_2SO	R_2S
RCHO	RCH_2OH	R_2SO_2	R_2S
R_2CO	R_2CHOH	RSO_2X	RSH
酮	氢醌	$\text{ROSO}_2\text{R}'$	RH
RCO_2H 或 $(\text{RCO})_2\text{O}$ 或 RCOX	RCH_2OH	$\text{ArOSO}_2\text{R}'$	ArOH
$\text{RCO}_2\text{R}'$	$\text{RCH}_2\text{OH} + \text{R}'\text{OH}$	RSO_2H	$\text{RSSR} + \text{RSH}$
内酯, 即 $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{-C=O}$	二醇, 即 $\text{HO}(\text{CH}_2)_{n+1}\text{OH}$	RNC 或 RNCO 或 RNCS	RNHMe
RCONH_2	RCH_2NH_2 2 级, 3 级也可	RCN	RCH_2NH_2 或 RCHO
环氧化物 $\text{OCR}_2\text{-CHR}$	$\text{R}_2\text{O}(\text{OH})\text{CH}_2\text{R}$	$\text{R}_2\text{C=NOH}$	R_2CHNH_2
		R_3NO	R_3N
		R_2NNO	R_2NNH_2
		RNO_2 或 RNHOH 或 RN_3	RNH_2
		ArNO_2	ArN=NAr

近 10 年中,由于几个便宜的有机铝氢化物出现, LiAlH_4 作为有机还原剂的优越性已有所降低,这些有机铝氢化物也比 LiAlH_4 安全和便于使用。其中最著名的是 Bu_2AlH 和 $\text{Na}[\text{AlEt}_2\text{H}_2]$, 在 20 世纪 70 年代初期进入商品市场, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2\text{H}_2]$ 在 1979 年大量使用。所有这三个试剂都可直接制备。



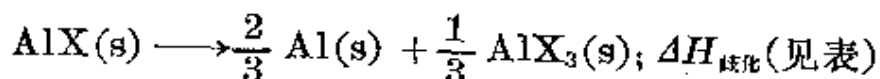
这三种试剂实际上都比 LiAlH_4 便宜, 现在大规模生产, 如表 B 所示。数据参照 1980 年美国工业使用情况。甚至更为巨大的市场是适用于化学工业之外(如聚合催化);

表 B (来源: C. & E. News, 3Nov. 1980, pp. 18~20)

化合物	产量/kg	价格/\$/kg	每 kg 活性 H 价格/\$
LiAlH_4	6000	88.00	835.00
Br_2AlH	195000	5.10	715.00
$\text{Na}[\text{AlEt}_2\text{H}_2]$	91000	11.00	605.00
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2\text{H}_2]$	123000	6.25	638.00

7.3.2 卤化物及其配合物

就各式各样的第 III 族金属卤化物及它们的配合物而言, 表现出几个重要的特点。本族的四个金属和每个卤原子之间形成的一卤化物是已知的, 然而对 Al 来说仅在气相中有寿命很短的双原子 $\text{Al}-\text{X}$ 质点存在。这似乎是不可思议的, 因为实际上 $\text{Al}-\text{X}$ 的键离解能比相应其它元素一卤化物的要大, 落在 $655\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{AlF})$ 到 $365\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{AlH})$ 的范围内。对于气态 TiX , 相应的数值从 460 降低到 $270\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。然而正是后者的这类化合物形成了稳定的晶态固体。事实上, 正常温度下 AlX 在浓缩相中的不稳定性不是由于 $\text{Al}-\text{X}$ 键弱, 而是由于这些化合物易于歧化成更稳定的 AlX_3 :

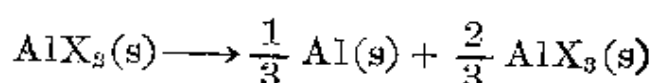


在有金属 Al 存在的情况下加热则发生逆反应, 在高温下得到气态物质 $\text{AlX}(\text{g})$ 。这是由于 Al 的存在加强了 AlF_3 的挥发性, 而存在

AlCl_3 时金属铝易于挥发。利用 § 4.3.2 略述的计算形式计算晶态一卤化物 AlX 的标准生成焓和歧化热, 估计为:

化合物(s)	AlF	AlCl	AlBr	AlI
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393	-188	-126	-46
$\Delta H_{\text{歧化}}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-105	-46	-50	-59

晶态二卤化物 AlX_2 甚至更不稳定, 相对于下列反应的歧化值 $\Delta H_{\text{歧化}}^\circ$ 在 -200 到 $-230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内:



三卤化铝

AlF_3 是通过用 HF 气在 700°C 处理 Al_2O_3 制得。其它三卤化物由元素直接放热反应结合而成。 AlF_3 在金属 Al 的工业生产中是重要的 (§ 7.2.2)。 AlCl_3 作为一种 Friedel-Crafts 催化剂而发现了广泛的用途 (§ 7.3.2)。 AlF_3 与 Al 的其它三卤化物不同, 它具有不挥发性和不溶性, 并具有大得多的生成热。(表 7.6)

表 7.6 晶态 AlX_3 的性质

性质	AlF_3	AlCl_3	AlBr_3	AlI_3
熔点/ $^\circ\text{C}$	1290	192.4	97.8	189.4
升华点 (0.1MPa)/ $^\circ\text{C}$	1272	180	256	382
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	1498	707	527	310

这些差异也许是因为配位数的不同 (对 AlF_3 , 为 6; 对 AlCl_3 , 从 6 变化到熔点附近为 4; 对 AlBr_3 和 AlI_3 , 是 4), 以及下面要提到的各种因素之间微妙的相互影响, 而不是因为氟化物和其它卤化物在键型上的不连续变化所引起。类似由于配位数变化而产生性质上的差异, 在许多其它金属卤化物中也被注意到了, 如 SnF_4 和 SnX_4 (§ 10.3.2), BiF_3 和 BiX_3 (§ 13.3.3) 等等。而对一些氧化物, 例如 CO_2 和 SiO_2 的这类差异更为显著。在 AlF_3 中, 每个 Al

周围环绕着的 6 个 F 原子, 位于畸变的八面体顶点。每个 F 原子由两个八面体共用, 以达到 1:3 的化学配比。因此这个结构与 ReO_3 结构相似 (§ 24.3.1), 但有些偏离理想的对称性。理由尚不清楚, 也许详细的晶体结构数据有误¹⁰。 AlF_3 相对“敞开”的晶格为水分子提供了位置并允许形成一定范围的“非定比水合物”。另外已知有确定的水合物 $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1, 3, 9$), 但很奇怪偏偏没有与人们熟知的 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ 相对应的六水合物。

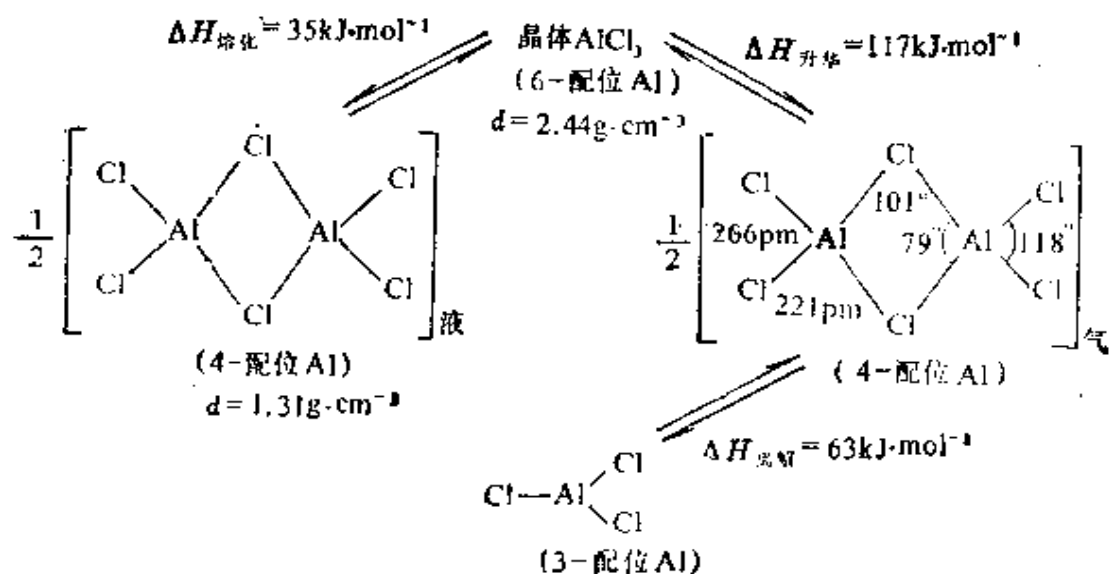
Al^{III} (和 Fe^{III}) 的氟配合物为结构中配比不同的一类物质提供了一个良好的例子; 它们都是以八面体 $\{\text{AlF}_6\}$ 单元共用顶点衍生出来的¹⁰, 共边和共面的例子还未观察到, 这大概是由于每个 Al 原子带有部分净的正电荷, 使 2 个 Al 原子接近时 (有排斥) 导致不稳定。在冰晶石 Na_3AlF_6 和石榴石 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ (即 $[\text{Al}_2\text{Na}_3(\text{LiF}_4)_3]$ 见 § 25.3.2) 的结构中有独立的 $\{\text{AlF}_6\}$ 单元存在, 这便使人们认为有 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 离子存在, 然而这是一种误解, 因为结构中 Al—F 键与其它 M—F 键并无明显不同。这样看来, Na_3AlF_6 结构与钙钛矿型结构 ABO_3 (§ 21.3.2) 是密切相关的。其中 1/3 的 Na 和所有的 Al 原子占据八面体的 $\{\text{MF}_6\}$ 位置, 其余 2/3 的 Na 占据 12-配位的位置。当 $\{\text{AlF}_6\}$ 的两个相对的顶点被共用时, 化学配比成为 $\{\text{AlF}_5\}$, 例如在 Ti_2AlF_6 中 (以及 Ti_2GaF_5)。若 $\{\text{AlF}_6\}$ 的 4 个赤道顶点被共用就导致了 $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlF}_4$ 中的化学配比 $\{\text{AlF}_4\}$ 。在 $\text{K}_2\text{Mg}^{\text{II}}\text{F}_4$, $\text{KAl}^{\text{III}}\text{F}_4$ 和 $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{F}_4$ 中, “等电子的” 6-配位层状晶格中也有与此相同的结构型式, 其中没有一个含四面体的 $\{\text{MF}_4\}$ 单元。

更复杂的共用形式给出中间的化学计量式。如在 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 中, 特征的 $\{\text{Al}_3\text{F}_{14}\}$ 层是由 1/3 的 $\{\text{AlF}_6\}$ 八面体共用四个赤道顶

¹⁰ A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., Oxford University Press, Oxford, 1975, 1095pp.

点, 剩余的共用两个相对的顶点而组成的。再如 $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ 由连接 $\{\text{AlF}_6\}$ 和 $\{\text{MgF}_6\}$ 八面体而组成, 其中 $\{\text{AlF}_6\}$ 的 4 个顶点和 $\{\text{MgF}_6\}$ 的所有顶点被共用。在所有这些结构中, 电荷分离的程度虽然相当大, 但和形式的族电荷并不接近。因此不应该认为 AlF_3 是纯的 Al^{3+} 和 F^- 交替组成的网络。另一方面, 也不应该认为是交替的 Al^{3+} 和 AlF_3^{3-} 。若在观测到的原子间距离上放上这样的形式电荷从而计算得的晶体能量, 其可靠性必定有限。* 同样地, 此结构用 Al 原子和 F 原子共价键合网络也不能很好地描述, 而详细的 MO 计算既需要估计出电荷分离的实际程度, 又需要估计出原子间共价键的程度。这类的数据, 原则上也许能从 X-射线衍射所得的非常精确的电子密度图 (§ 4.3.1) 上得到。

AlCl_3 的结构同样地得到了揭示。其晶体结构是具有 6 配位 Al 的层状晶格。但在熔点 192.4°C 时, 其结构变化为 4 配位的双分子 Al_2Cl_6 , 结果体积明显地增加 (85%), 电导率显著地下降, 几乎到零。因此熔点标志键的性质发生了实质性变化。共价键合的二聚分子在低温 (约 $150\sim 200^\circ\text{C}$) 气相中也是主要的物种, 但在高温下离解成与 BX_3 等结构的 (§ 6.7.1) 的平面三角形 AlCl_3 分子的倾向增加。



相反, Al_2Br_6 和 Al_2I_6 在晶相中与在液态、气态一样形成双分子单元, 熔融时性质上并不发生如此广泛的变化。 AlBr_3 的气相 $\Delta H_{\text{解离}} = 59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, AlI_3 的 $\Delta H_{\text{解离}} = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在所有这些双分子物种中, 正如类似的二聚物 Ga_2Cl_6 , Ga_2Br_6 , Ga_2I_6 和 In_2I_6 中一样, $\text{M}-\text{X}_t$ 距离比 $\text{M} \cdots \text{X}_\mu$ 距离短 $10 \sim 20 \text{ pm}$; 外角 X_tMX_t 是在 $110 \sim 125^\circ$ 的范围内, 内角 $\text{X}_\mu\text{MX}_\mu$ 在 $79 \sim 102^\circ$ 范围内。

Al 的三卤化物生成了大量的加合物或配合物, 因为这些化合物对于了解 Friedel-Crafts^{11,12} 催化反应的本质有重要意义, 所以得到了广泛的研究。这些加合物在稳定性上具有极大的差异, 从微弱的相互作用到形成非常稳定的配合物, 而且在键型、结构和性质上也有很大差异。 AlX_3 与芳香烃和烯烃之间相互作用微弱, 然而在某些情况下也能得到晶体加合物, 如笼形配合物 $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, 熔点 37°C (分解)。与苯 C_6H_6 和二甲苯 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2$ 之间的作用略微强些, 由此导致双聚物在溶液和固态中解离以及形成弱的一取代配合物 AlBr_3L_6 。与此相反, 三卤化铝能与 NMe_3 形成两种稳定的晶体配合物。 $[\text{AlCl}_3(\text{NMe}_3)]$, 熔点 156.9°C , 其特征分子单元具有四配位的四面体 AlI ; 而 $[\text{AlCl}_3(\text{NMe}_3)_2]$ 具有五配位 AlI , 呈三角双锥构型, 配位体处于反式轴向位置。 AlX_3 与烷基卤化物之间作用相当弱, 其振动光谱指出成键类型为 $\text{R}-\text{X} \cdots \text{AlX}_3$ 。然而, 对于易于离解的卤化物如 Ph_3CCl , 电荷分离的程度是相当强烈的, 其配合物可用分子式表示为 $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{AlCl}_4^-$ 。酰基卤化物 RCOX 既

¹¹ N. N. Greenwood and K. Wade, Coordination compounds of aluminium and gallium halides, Chap. 7 in G. A. Olah (ed.), *Friedel Crafts and Related Reactions*, Vol. 1, pp. 569~622, Interscience, New York, 1963.

¹² K. Wade and A. J. Banister, Aluminium, gallium, indium, and thallium, Chap. 12 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, pp. 993~1172, Pergamon Press, Oxford, 1973.

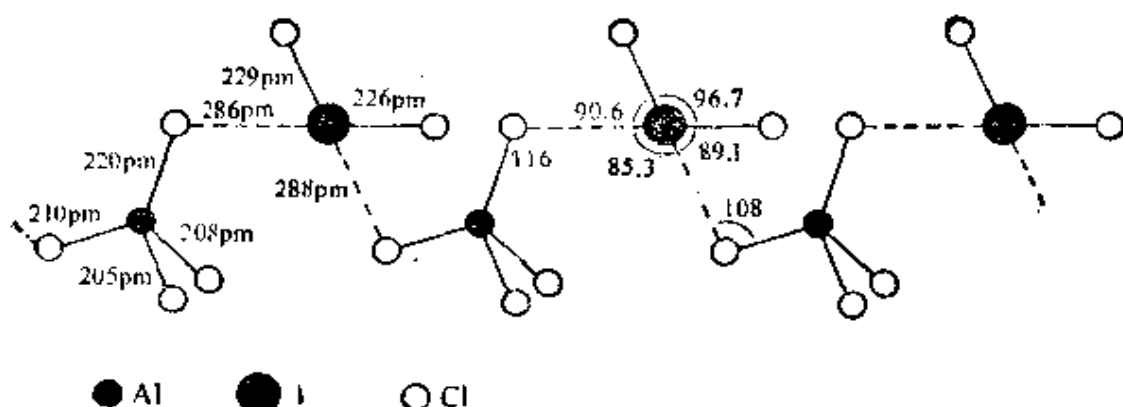


图 7.5 $\text{AlCl}_3\cdot\text{ICl}_3$ 结构示意图

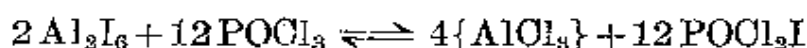
(上图表明 ICl_2^+ 和 AlCl_4^- 单元以弱相互作用连接成链状。Al 的 6 个 ClAlCl 角度在 $104.5\sim 113.4^\circ$ 范围内。桥 Cl 原子的 AlClI 角也接近于四面体角。I 的几何构型是畸变的四方平面，有两个正常的和两个长些的 $\text{I}-\text{Cl}$ 距离。也请注意两个 $\text{Al}-\text{Cl}_\mu$ 距离比两个 $\text{Al}-\text{Cl}_\text{t}$ 距离短，正如在桥型二聚体 Al_2Cl_6 本身中一样。)

能通过羰基氧与 AlX_3 作用， $\text{PhC}(\text{Cl})=\text{O}\longrightarrow\text{AlCl}_3$ ，也能通过卤素作用， $\text{RCOX}\cdots\text{AlX}_3$ 或 $\text{RCO}^+\text{AlX}_4^-$ 。还应指出，振动光谱对于诊断键型是灵敏的，但并不总是可靠的。有几种配合物的 X-射线晶体结构已经得到了，但并不一定在非水溶剂中能有这类物质生成并占优势，因为在决定结构的各种因素之间有微妙的平衡 (§ 6.7.1)。在晶态中，配位作用也许导致了实际上的电荷分离，例如，X-射线分析已确定 $\text{AlCl}_3\cdot\text{ICl}_3$ 以交替单元组成链状，这种单元最好以 ICl_2^+ 和 AlCl_4^- 描述，离子之间具有很弱的相互作用(图 7.5)。另一个有启发性的例子是配位体 POCl_3 。它形成了 3 个晶态配合物： $\text{AlCl}_3\cdot\text{POCl}_3$ ，熔点 186.5°C ； $\text{AlCl}_3(\text{POCl}_3)_2$ ，熔点 164°C (d)； $\text{AlCl}_3(\text{POCl}_3)_6$ ，熔点 41°C (d)。虽然这些加合物的晶体结构尚未确定，但已经知道 POCl_3 一般通过氧而不是通过氯配位。与此一致，当含有 ^{36}Cl 的 AlCl_3 溶解在无放射性的 POCl_3 中时，未发现有放射性 ^{36}Cl 的交换。然而这样的溶液是良好的导体。光谱学揭示出 AlCl_4^- 是主要的溶质质点，对这一明显矛盾的解释是

由 ^{27}Al 核磁共振谱提供的¹³, 它表明电离按下列方式进行:

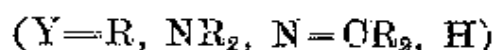
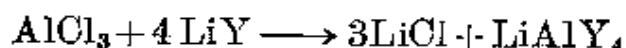
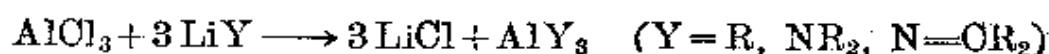


可以看出所有在 $[\text{AlCl}_4]^{-}$ 中的 Cl 原子来自 AlCl_3 。进一步研究说明当 Al_2I_6 溶解在过量的 POCl_3 中时, 同样存在两个主要的物种:

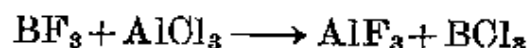


在这种情况下用 ^{27}Al nmr 未发现混合的 Al 质点。

AlCl_3 对于合成大量的其它 Al 化合物来说是一种方便的起始原料, 如



类似地与 NaOR 反应给出 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 和 $\text{NaAl}(\text{OR})_4$ 。 AlCl_3 也能将非金属氟化物转化为相应的氯化物, 如:



这类卤素交换反应通常发生在主族元素的卤化物中, 它们总是按照最电正性的元素和最电负性的元素相结合的方向进行, 因为这样的结合能最大限度地释放能量¹⁴。

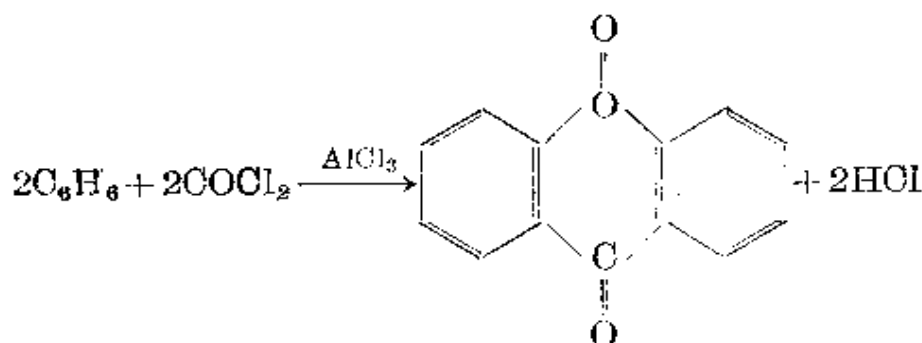
AlCl_3 主要的工业用途最早是在 1877 年由 C. Friedel 和 J. M. Crafts 观察到的一类催化反应中。现在 AlCl_3 广泛用于烷基化反应(和 ROl , ROH 或 $\text{RCH}=\text{CH}_2$), 酰化反应(和 RCOOl)和各种缩合、聚合、环化和异构化反应¹⁵。反应是由 AlX_3 和其它

¹³ R. G. Kidd and D. R. Truax, Halogen exchange between aluminium halides and phosphoryl chloride, *JCS Chem Comm.* (1969), 161~1.

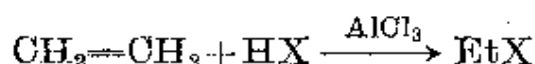
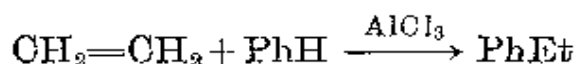
¹⁴ F. Seel, *Atomic Structure and Chemical Bonding*, 4th edn. translated and revised by N. N. Greenwood and H.P. Stadler, Methuen, London, 1963, pp. 83~4.

¹⁵ G. A. Olah (ed.), *Friedel Crafts and Related Reactions*. Vols. 1~4, Interscience, New York, 1963. See especially Chap. 1, Historical, by G. A. Olah and R. E. A. Dear, and Chap. 2, Definition and scope by G. A. Olah.

Lewis 酸 (电子对受体) 催化的一般亲电反应模式。美国每年生产 25000 吨 AlCl_3 , 大约 15% 用于染料工业合成蒽醌;



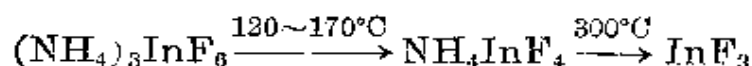
又有 15% 的 AlCl_3 用于生产为制苯乙烯而用的乙基苯; 还有 13% 制 EtCl 或 EtBr (为生产 PbEt_4 用);



在石油工业上烃的异构化和生产为制去污剂用的十二烷基苯各用了 10% 的 AlCl_3 。

镓、铟、铊的三卤化物

在前面的章节中有几次提到过这些化合物。就象 AlX_3 (§ 7.3.2) 一样, 其三氟化物是不易挥发的, 熔点和生成热比其它三卤化物高得多¹²。如: GaF_3 , 1000°C 以上熔融, 约 950°C 升华, 具有 6-配位的 FeF_3 型结构; 而 GaCl_3 , 77.8°C 熔融, 201.2°C 沸腾, 具有 4-配位分子结构 Ga_2Cl_6 。 GaF_3 和 InF_3 最好由 $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$ 热分解制备, 如:



用 HF 水溶液和 $\text{M}(\text{OH})_3$ 、 M_2O_3 或金属 M 反应制备得到三水合物。 TlF_3 最好由 Tl_2O_3 和 F_2 、 BrF_3 或 SF_4 于 300°C 直接氟化制备。 IIIB 族三卤化物生成热的变化趋势正象其它性质如 I_M , E° 和 α (§ 7.2.3) 的变化趋势一样, 从 BX_3 , AlX_3 始与 IIIA 族三卤

化物的生成热发生同样的偏离, 原因相同。例如, 对三氟化物和三溴化物的 ΔH_f° 数据于图 7.6 中进行比较, 由此可清楚地看到 B, Al, Sc, Y, La, Ac 的变化与 IIIB 族的变化不在同一方向上, IIIB 族卤化物从 Al 到 Tl 逐渐变得更不稳定。

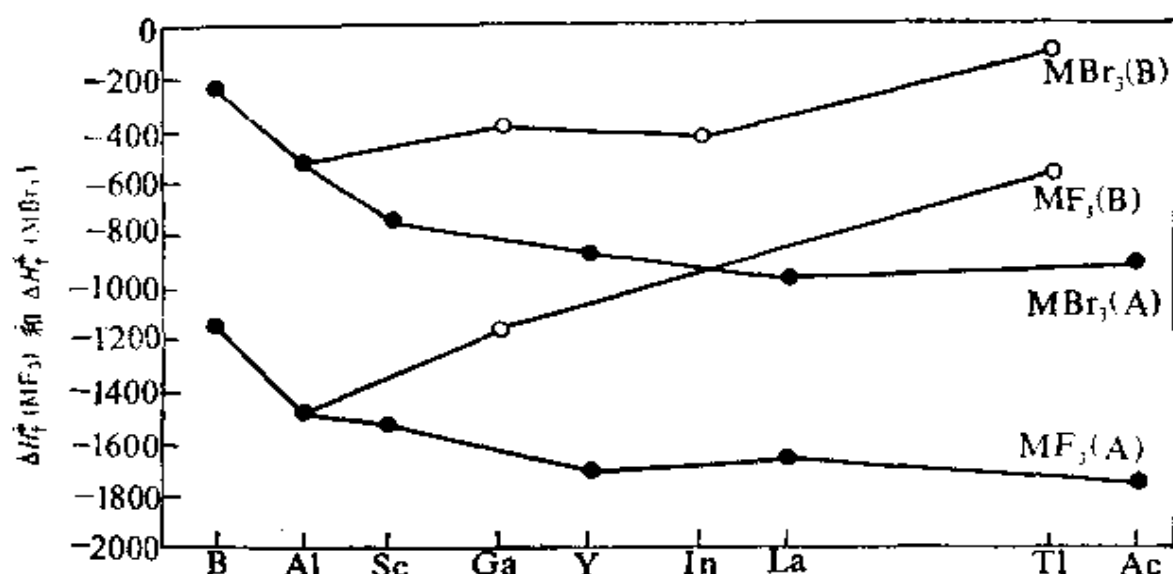


图 7.6 以 MF_3 和 MBr_3 的数据所阐明的 IIIA 族和 IIIB 族三卤化物标准生成焓的变化趋势

挥发性的三卤化物 MX_3 形成一些加合物 MX_3L , MX_3L_2 , MX_3L_3 , 为了观察底层 d^{10} 电子构型对配合物的结构和稳定性方面的相对影响, 对这些物质已进行过广泛的研究。用卤离子 X^- 作为配位体, 化学配比灵敏地依赖于晶格效应或溶剂的性质以及质点在溶液中的相对浓度。通过 X-射线研究已确定了四面体离子 $[\text{GaX}_4]^-$, $[\text{InCl}_4]^-$ 等等, 这些离子存在于醚溶液中。然而在水溶液中由于 H_2O 分子的进一步配位, $[\text{InCl}_4]^-$ 失去其 Td 对称性。 $[\text{NEt}_4]_2[\text{InCl}_5]$ 以具有 C_{4v} 对称性的四方锥形离子为特征而引起注意(图 7.7)。在非过渡元素化学中, 这是首次被记载的这种几何构型的例子之一(1969), 参看 § 13.3.3 SnPh_5 。这种结构明显地支持静电堆积的看法, 虽然在非水溶液中它也能存在, 但那可能是

因为形成赧八面体溶剂化物 $[\text{InCl}_5\text{S}]^{2-}$ 。应该注意到 $[\text{InCl}_5]^{2-}$ 与其等电子物质 SnCl_5^- 和 SbCl_5 并不是等结构的, 后者具有更普遍的 D_{3h} 对称性。

与 AlX_3 类似, GaX_3 倾向于与中性配位体 L 形成 MX_3L 和一些 MX_3L_2 , 而 InX_3 变化较大¹⁶。对于 O 和 N 作为给予体来说, InX_3L_3 是最常见的计量化合物, 这些化合物在固态中或许主要是六配位的, 而在配位溶剂 (S) 中, 常常发生部分解离为离子的情况。

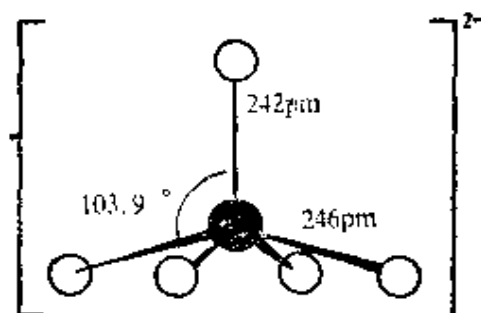
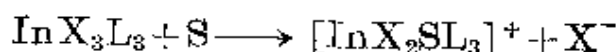


图 7.7 $[\text{InCl}_5]^{2-}$ 的结构

[图中示出了 $[\text{InCl}_5]^{2-}$ 四方锥 (C_{4v}) 几何构型。In—Cl_顶 的距离明显短于 In—Cl_底 的距离, In 比底面高出 59 pm, 这使得 Cl_顶—In—Cl_底 的角度为 103.9° , 非常接近于既能达到 Cl...Cl 之间斥力最小, 又仍保持 C_{4v} 对称性的理论值 (103.6°)。理论值的计算是以配位体之间排斥按简单的逆平方定律为基础的。[NEt₄]₂[TiCl₅] 与 [NEt₄]₂[InCl₅] 是同晶的, 故可假定其阴离子有类似的结构。]



如果不是用卤离子 X^- , 而是用不够强的配位阴离子 Y^- 如 ClO_4^- 或 NO_3^- , 会发生更强的电离; 在这种情况下, 配位计量倾向于 1:6, 如 $[\text{InL}_6]^{3+}(\text{Y}^-)_3$, $\text{L} = \text{Me}_2\text{SO}$, Ph_2SO , $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}$, $\text{HCO}(\text{NMe}_2)$, $\text{P}(\text{OMe})_3$ 等等。体积大的配位体如 PPh_3 和 AsPh_3 倾向于形成 1:4 的加合物 $[\text{InL}_4]^{3+}(\text{Y}^-)_3$ 。三卤化物本身用双齿螯合配位体 (B), 如乙二胺 (en), 联吡啶 (bipy) 或邻菲绕啉 (phen), 则形成 1:3 的三卤化配合物, 例如 $[\text{InB}_3]^{3+}(\text{X}^-)_3$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCO}, \text{NOS}, \text{NCSO}$), 也能达到同样的离子解离效果。具有 1:2 化学计量的 InX_3 配合物也有各种各样的结构。 InX_3L_2 具有轴向

¹⁶ A.J. Carty and D.J. Tuck, Coordination Chemistry of Indium, *Prog. Chem.* **19**, 243~337 (1975)。

配位体的三角双锥结构, 其中 $L = \text{NMe}_3, \text{PMe}_3, \text{PPh}_3, \text{Et}_3\text{O}$, 等等。相反, InI_3 和 Me_2SO 1:2 配合物的晶体结构表明它完全电离成了 $[\text{cis-InI}_2(\text{OSMe}_2)_4]^+ [\text{InI}_4]^-$, 五重配位是禁阻的, 因其能歧化成 6 重和 4 重配位的物种。对于 InX_3 , 1:1 化学配比的配合物是不多的; InCl_3 形成 $[\text{InCl}_3(\text{OPCl}_2)_2]$, $[\text{InCl}_3(\text{OCMe}_2)_2]$ 和 $[\text{InCl}_3(\text{OCPh}_2)_2]$; 吡啶(py)和 InI_3 形成一个 1:1 (及一个 1:3) 加合物。当然, 一个确定的给予体-接受体对常常能够结合成不只一种化学配比的化合物。

在过去 20 年中, 已广泛研究了 III 族的卤化物配合物的热化学^{11,12,17}, 也确定了几个稳定性顺序, 对此可以从 § 6.7.1 列出的几项因素上得到说明。另外, Ga 和 In 具有内 d^{10} 构型, 与 B 和 Al 不同。原则上它能与给予体一起如 S (但 N 或 O 不行) 参与 $d_\pi-d_\pi$ 反馈键; 另外, 某些倾向可以用 B 和 Al 与 Ga 和 In 比较, 其极化率不同来解释。前一对表现为 a 类或“硬的”接受体, 而 Ga 和 In 常常表现为 b 类或“软的”接受体。此外, 应该强调说明这些分类有助于提供描述而不是解释。对于胺和醚, 以气相生成焓作为度量的接受体强度按下列顺序降低: $\text{MCl}_3 > \text{MBr}_3 > \text{MI}_3$, $\text{M} = \text{Al}$, Ga 或 In。同样地, 对于膦, 接受体强度按 $\text{GaCl}_3 > \text{GaBr}_3 > \text{GaI}_3$ 降低。然而对于“更软些”的硫给予体 Me_2S , Et_2S 和 $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$, 尽管 AlX_3 保持同样的顺序, 对 GaX_3 和 InX_3 的顺序则颠倒为 $\text{MI}_3 > \text{MBr}_3 > \text{MCl}_3$ 。当个别的 AlX_3 的接受体强度与相应的 GaX_3 的接受体强度相当时, 要注意类似的次序颠倒。对 N 和 O 给予体, 次序总是 $\text{AlX}_3 > \text{GaX}_3$, 但对于 S 给予体来说, 相对的接受体强度是 $\text{GaX}_3 > \text{AlX}_3$ 。这些倾向强调了对化学键强度有贡献的因素之

¹⁷ N. N. Greenwood *et al.*, *Pure Appl. Chem.* 2 55~59 (1961); *J. Chem. Soc. A*, 1966, 267~70, 270~3, 703~6; *J. Chem. Soc. A*, 1968, 753~6; 1969, 249~53, 2876~8; *Inorg. Chem.* 9, 86~90 (1970), and references therein. R. O. Gearhart, J. D. Beck, and R. H. Wood, *Inorg. Chem.* 14, 2413~16 (1975).

变化, 并指出当接受体强度改变时不存在唯一的给予体或接受体强度序列, 如:

对于 MeCO_2Et : $\text{BCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{GaCl}_3 > \text{InCl}_3$

对于吡啶(py): $\text{AlPh}_3 > \text{GaPh}_3 > \text{BPh}_3 \approx \text{InPh}_3$

对于吡啶(py): $\text{AlX}_3 > \text{BX}_3 > \text{GaX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

对于 Me_2S : $\text{GaX}_3 > \text{AlX}_3 > \text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

当接受体原子保持不变, 相联的基团变化时, 规律更加明显。例如, 对至今研究过的所有配位体来说, 接受体强度都是按以下顺序下降:

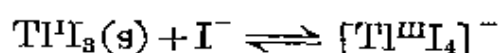
$\text{MX}_3 > \text{MPh}_3 > \text{MMe}_3$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)

业已发现卤离子给予体 (如在 AlX_4^- 和 GaX_4^- 中的 X^-) 比任何中性给予体象 M_2X_6 中的 X , 或 MX_3L^{17} 中的 $\text{N}, \text{P}, \text{O}$ 和 S 给予体要强两倍以上。

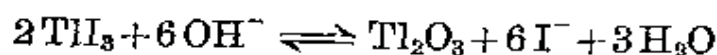
Tl 的三卤化物比 IIIB 族轻金属的三卤化物稳定得多, 并且在化学上与它们大不相同。TlF₃ 熔点 550°C (分解), 是一个与 $\beta\text{-BiF}_3$ 同晶的 (§ 13.3.3) 白色晶状固体。它不形成水合物, 而是迅速水解成 $\text{Tl}(\text{OH})_3$ 和 HF 。它在水溶液中也不生成 TlF_4^- , 其化合物 LiTlF_4 和 NaTlF_4 具有相当于萤石 CaF_2 (图 5.2) 的结构: 在 NaTlF_4 中, 阳离子具有极类似于 8-配位的半径 ($\text{Na } 116 \text{ pm}$, $\text{Tl } 100 \text{ pm}$) 并有序地占据 Ca 的位置 ($\text{Ca } 112 \text{ pm}$); 在 LiTlF_4 中, Li 的半径小一些 (对于八重配位, 约 83 pm), 有利于形成超点阵结构, 其中 Li 和 Tl 有序地处在 Ca 的位置上。 Na_3TlF_6 具有冰晶石结构 (§ 7.3.2)。 TlCl_3 和 TlBr_3 在水溶液中形成一种稳定的四水合物, 而 $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 能用 SOCl_2 脱水生成无水化合物 TlCl_3 , 熔点 155°C; 它具有 YCl_3 型结构, 此结构可以用 NaCl 型描述, 其中 2/3 的阳离子以一种有序的方式丢掉即可。

TlI_3 是一个使人感兴趣的化合物, 它与 NH_4I_3 及 CsI_3

(§ 17.2.4) 同晶; 因此含有线型的 I_3^- 离子^①, 表明这是 Tl^I 化合物而非 Tl^{III} 化合物。它可借蒸发等物质量的 TlI 和 I_2 的浓 HI 水溶液得到其黑色晶体。化学式是 $Tl^I(I_3^-)$ 而不是 $Tl^{III}(I^-)_3$, 这是与标准电极电势 $E^\circ_{(Tl^{III}/Tl^I)} + 1.25\text{ V}$ 和 $E^\circ(\frac{1}{2}I_2/I^-) + 0.54\text{ V}$ 相一致的, 表明了未配位的 Tl^{III} 在酸溶液中容易迅速完全地被 I^- 还原成 Tl^I 。从考虑 $I_3^-/3I^-$ 电对 ($E^\circ = +0.55\text{ V}$) 得出同样的推论, 然而令人惊奇的是, 在有过量 I^- 存在时, Tl^{III} 可借生成配合物而稳定。



此外, TlI_3 在 $MeOH$ 溶液中不出现 I_3^- 的可见吸收光谱, 而当和 Na_2CO_3 水溶液一起振摇时, 得到 Tl_2O_3 沉淀, 即:



其原因是由于 Tl_2O_3 的溶解度小 (25°C 时 $2.5 \times 10^{-10}\text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$), 也由于在碱溶液中生成次碘酸盐而使碘的氧化能力增强了:

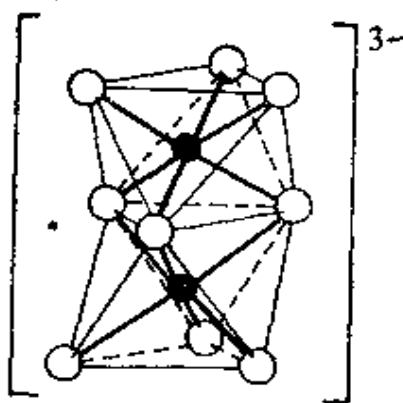


图 7.8 离子 $[Tl_2Cl_6]^{3-}$ 的结构
[从图中可看出两个 $TlCl_4$ 单元共用一个面: $Tl-Cl$, 254 pm, $Tl-Cl_{\mu}$, 266 pm, $Tl \cdots Tl$ 距离属非键距离 (281 pm, 对比 $2 \times Tl^{III} = 177\text{ pm}$)]

与此一致, 甚至 KI_3 在碱溶液中也迅速褪色。这个例子鲜明地提醒人们要注意 pH 值、溶解度和配合物生成对于许多元素的标准电极电势有影响。

大量的四面体卤素配合物 $[Tl^{III}X_4]^-$ ($X = Cl, Br, I$) 近来已通过季胺盐或卤化砷在非水溶液中与 TlX_3 反应而制得, 八面体配合物 $[Tl^{III}X_6]^{3-}$ ($X = Cl, Br$) 也已完全确定。双核配合物 $Cs_3[Tl_2^{III}Cl_9]$

^① 这个 X-射线证据本身并不排除化合物是 $[I-Tl^{III}-I]^+ I^-$ 的可能性。

是一种重要的结构类型，它的特征是以两个 TiCl_6 八面体共用一个由 3 个桥 Cl 原子形成的面 (图 7.8)，当 Ti^{II} 被 Ti^{III} ， V^{III} ， Cr^{III} 和 Fe^{III} 取代后依然保持同样的双核配合物结构。在 $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 等等结构中也是如此。

镓、铟、铊的低卤化物

正如 AlX (§ 7.3.2) 一样， GaF 和 InF 是已知的不稳定的气态物质。其它的一卤化物要稳定些。 GaX 可用 2Ga 处理 GaX_3 得到反应的升华物；其稳定性随着阴离子半径的增加而增加， GaI 在 271°C 熔化；借阳离子配位能使稳定性更进一步地增加，例如，它与 AlX_3 反应给出 $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Al}^{\text{III}}\text{X}_4]$ 。同样地，极稳定的“二卤化物” $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ ， $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$ 和 $\text{Ga}[\text{GaI}_4]$ 可以由加热等物质量的 GaX_3 和 Ga 来制备，或更方便地由 Ga 和化学计量的 Hg_2X_2 或 HgX_2 卤化反应得到。它们广泛地和 N，As，O，S 和 Se 给予体反应生成 $[\text{Ga}^{\text{I}}\text{L}_4]^+[\text{Ga}^{\text{III}}\text{X}_4]^-$ 型配合物。然而需注意，与二噁烷的配合物 $[\text{Ga}_2\text{X}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ 实际上确实含有 Ga^{II} 和一个 Ga—Ga 键，例如，氯代配合物是分立的分子，Ga—Ga 距离 240.6 pm (对比 $\text{Ga}_2\text{Cl}_6^{2-}$ 中的 239.0 pm)^{17a}。正如图 7.9 表明的，在每个 Ga 原子周围的配位基本上是四面体，而其化合物采取意外的重叠结构 [图 7.9(b)] 而不是象 $\text{Ga}_2\text{Cl}_6^{2-}$ 的交错结构。

铟的一卤化物是直接从元素制备的，或在 $320\sim 350^\circ\text{C}$ 由加热金属 In 和 HgX_2 制备。 InCl 具有变了形的 NaCl 型结构，其中存在 In—In 键合的倾向。 InI 是最稳定的，混合型卤化物 $\text{In}^{\text{I}}[\text{Al}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ ， $\text{In}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ 和 $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ 是已知的。大量的中间卤化物也有报道，并提出过用可靠程度不同的方法所测得

^{17a} J. C. Beamish, R. W. H. Small, and I. J. Worrall, Neutral complexes of gallium(II) containing gallium-gallium bonds, *Inorg. Chem.* 18, 220~3 (1979).

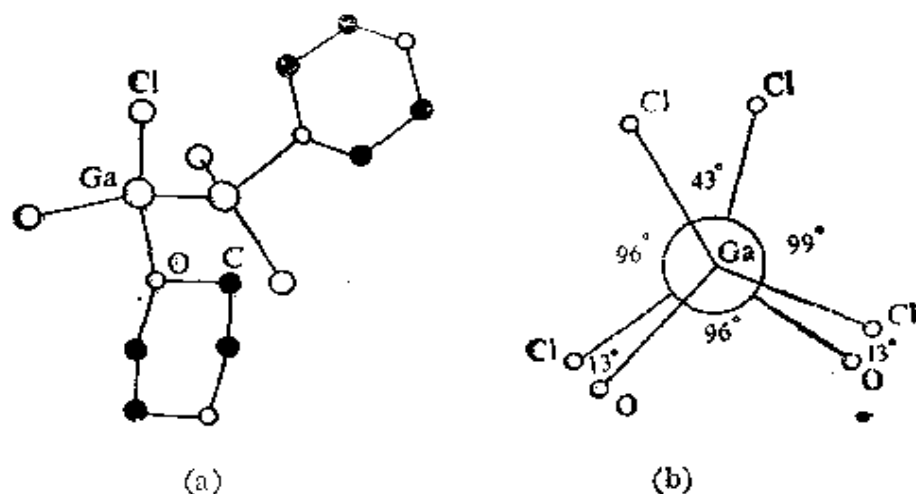
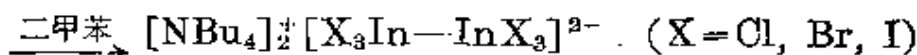


图 7.9 分子配合物 $[\text{Ga}_2\text{Cl}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ 的结构

(a) Ga—Ga 键和每个 Ga 原子的四面体配位 (b) 在基本重叠的结构中的扭转角度

的结构。如对 InX_3 的 $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}\text{X}_4]$ (Cl, Br, I); 对 In_2Cl_3 的 $\text{In}_3^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}\text{Cl}_6]$ (以前报道过的 In_2Br_3 也许不存在)^{17b}。化合物 In_4X_7 、 In_5X_7 (Cl, Br) 和 In_7Br_9 也是已知的。在所有这些卤化物中, 人们认为化学计量是借改变 In^{I} 和 In^{III} 的比例来达到的, 如 $[(\text{In}^+)_5(\text{InBr}_4^-)_2(\text{InBr}_6^{3-})]$, $[(\text{In}^+)_3(\text{In}_2\text{Br}_6^{2-})\text{Br}^-]$ 和 $[(\text{In}^+)_6(\text{InBr}_6^{3-})(\text{Br}^-)_3]$ 。含 In^{II} 的化合物直到 1976 年当具有类乙烷结构的 $[\text{In}_2\text{X}_6]^{2-}$ 二价负阴离子制备出来时才被发现¹⁸:



类似的 Ga 化合物, 如 $[\text{NEt}_4]_2[\text{Cl}_3\text{Ga}—\text{GaCl}_3]$, 是早已知道的 (1965 年)。 $\text{In}_2\text{X}_6^{2-}$ 用卤素 Y_2 氧化产生单核混合卤素配合物

^{17b} J. E. Davies, L. G. Waterworth, and I. J. Worrall, Studies on the constitution of indium bromides, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 805~7 (1974).

¹⁸ B. H. Freeland, J. L. Hencher, D. G. Tuck, and J. G. Contreras, Preparation and properties of hexahalogentodiindate(II) anions, *Inorg. Chem.* **15**, 2144~6 (1976).

表 7.7 TlX 的某些性质

性 质	TlF	TlCl	TlBr	TlI
熔点/°C	323	431	460	442
沸点/°C	826	720	815	823
颜色	白	白	浅黄	黄
晶体结构	畸变的 NaCl	CsCl	CsCl	见正文
溶解度/g每100gH ₂ O(°C)	80(15°C)	0.33(20°C)	0.058(25°C)	0.006(30°C)
$\Delta H_f^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-326	-204	-173	-124

InX_3Y^- 和 InX_2Y_2^- ($X \neq Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^{18a}。

就铊元素的卤化物来说, 铊(I)是稳定的氧化态 (§ 7.2.4), 一些物理性质列于表 7.7 中。TlF 易于用 HF 水溶液和 Tl_2CO_3 反应得到, 它在水中极易溶解 (与其它 TlX 相反) 并具有畸变的 NaCl 结构, 其中有 3 对 Tl—F 距离分别为 259, 275 和 304 pm。TlCl, TlBr 和 TlI 是借适当的卤离子加到酸化了的可溶 Tl^+ 盐溶液中 (如高氯酸盐、硫酸盐、硝酸盐) 而制备的。TlCl 和 TlBr 有 CsCl 型结构 (§ 4.3.1), 适合大的 Tl^+ 阳离子。这两种盐 (以及 TlI) 都是光敏性的象 (AgX)。黄色 TlI 具有与 NaCl 有关的奇妙的正交层状结构 (图 7.10), 并在 175°C 或 0.47 GPa 时转化为亚稳态的红色立方晶型, 周围有 8 个碘位于 364 pm (CsCl 型)。这个转变伴随着体积缩小 3%, 进一步施加压力将使体积继续缩小, 当压力超过 16 GPa 时, 体积已缩小了约 35%, 此化合物变成了一个类金属导体, 在室温下电阻率的数量级为 $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$, 并具有正的温度系数。TlCl 和 TlBr 的性质类似。所有这三个化合物在正常压力下均为极好的绝缘体, 其电导率可以忽略, 价带与导带的能量间隙约 3 eV (约 300 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。类金属导电性的起因大概是由于原子被

^{18a} J. E. Drake, J. L. Hencher, L. N. Khasrou, D. G. Tuck, and L. Victoriano, Coordination compounds of indium. Part 34. Preparative and spectroscopic studies of InX_3Y^- and InX_2Y_2^- anions ($X \neq Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), *Inorg. Chem.* **19**, 34~38 (1980).

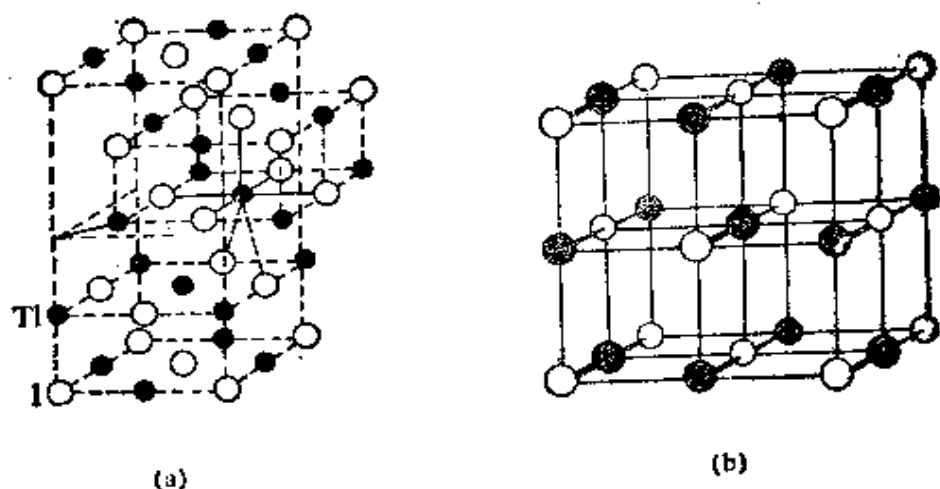


图 7.10 黄色 TlI 的结构 (a) 与 NaCl (b) 的关系

(Tl 有 5 个最近的 I 原子邻居, 位于一个八面体的 5 个顶点上, 然后 $2\text{I} + 2\text{Tl}$ 作为次近邻居; 有一个 I 在 336 pm, 4 个在 349 pm, 2 个在 387 pm, 2 个接近的 Tl—Tl 距离大约为 383 pm。

InBr 和 InI 具有类似的结构。)

迫靠在一起时, 发生了两个能带的伸展和最终交叠¹⁹。

Tl 的一些其它低卤化物是已知的: TlCl_2 和 TlBr_2 是 $\text{Tl}^{\text{I}}[\text{Tl}^{\text{III}}\text{X}_4]$ 型, Tl_2Cl_3 和 Tl_2Br_3 是 $\text{Tl}_3^{\text{I}}[\text{Tl}^{\text{III}}\text{X}_6]$ 型。另外还有 Tl_3I_4 , 是在由 TlI 和 I_2 制备 $\text{Tl}^{\text{I}}\text{I}_3$ 过程中形成的中间产物 (§ 7.3.2)。

7.3.8 氧化物及氢氧化物

氧化铝和氢氧化铝的许多晶体类型之间, 结构关系极其复杂, 但它们却格外能引起科学的兴趣并在技术上有极大的重要性。表 7.8 中列出了主要的结构型式, 除此以外还了解到了许多中间物及有关的结构。 Al_2O_3 以矿物刚玉和金刚砂形式存在 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $d=4.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。金刚砂是一种粒状的刚玉形式, 掺有杂质氧化铁和二氧化

¹⁹ G. A. Samara and H.G. Drickamer, Effect of pressure on the resistance of three thallous halides, *J. Chem. Phys.* **37**, 408~10 (1962); see also E. A. Perez-AlBuerne and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **43**, 1381~7 (1965).

表 7.8 氧化铝和氢氧化铝的主要结构型式^(a)

化 学 式	矿 物 名 称	理 想 结 构
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	刚玉	hec O, Al 占据 2/3 的八面体空隙
$\alpha\text{-AlO(OH)}$	水铝石	hec O(OH), 八面体链堆积成层状, 用 H 键交联, Al 在某些八面体空隙中
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	三羟铝石	hec(OH), Al 占了 2/3 的八面体空隙
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	cep O, 有缺陷的尖晶石, Al 占了 16 个八面体空隙和 8 个四面体空隙的 $21\frac{1}{3}$
$\gamma\text{-AlO(OH)}$	勃姆石	层内 cep O(OH): 细节尚未确定
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	三水铝矿 (水铝矿)	层内 Al(OH) ₆ 共边, cep OH, 八面体通过氢键垂直堆积

(a) 希腊字头 α 和 γ 在文献中应用不一致, 例如三羟铝石有时标作 $\beta\text{-Al(OH)}_3$, 三水铝矿为 $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ 。这里采取的英国用法是与 Wells¹⁰ 一致的, 并强调 hec α -系列和 cep γ -系列之间结构上的联系。在部分脱水过程中业已确定了大量的中间晶态并标为 $\gamma', \delta, \zeta, \eta, \theta, \kappa, \nu', \rho, \chi$ 等等。

化硅。由于它具有硬度大(Mohs 9)①、熔点高(2045°C)、不挥发(在 1950°C, 0.1 Pa)、化学惰性和良好的绝缘性质, 所以除了在金属 Al 的电解生产中有其主要的用途外(§ 7.2.2), 还发现了许多别的用途: 例如作为磨料(包括牙膏)、耐火材料及陶瓷制品。当用金属离子掺杂上色后, 大些的晶体成为宝石而受到珍视, 例如, 红宝石(含 Cr^{III} , 红色), 蓝宝石(含 $\text{Fe}^{\text{II/III}}$, Ti^{IV} , 蓝色), 珍贵的绿宝石(Cr^{III} / V^{III} , 绿色), 珍贵的紫晶(Cr^{III} / Ti^{IV} 紫色), 以及有特殊光泽的黄晶(Fe^{III} , 黄色)。这些宝石中, 许多已借熔融工艺大规模工业制造, 这种工艺是由 A. Verneuil 在本世纪之初提出的。纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是在高温下(约 1200°C)灼烧 Al(OH)_3 或 AlO(OH) 而制得的, 也能借 Al 的燃烧和各种 Al 盐的煅烧形成。它具有菱面晶型晶体结构, 其中包含一个氧负离子的 hec 排列, Al 有序地占据

① 按莫氏(Mohs)硬度: 金刚石为 10, 石英为 7。Knoop 硬度 ($\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$) 是一种可供选择的测量标度, 以 100 g 的负重量度。此标度中典型的值为: 金刚石 7000, 碳化硼 2750, 刚玉 2100, 黄晶 1840, 石英 820, 硬化工具钢 740。

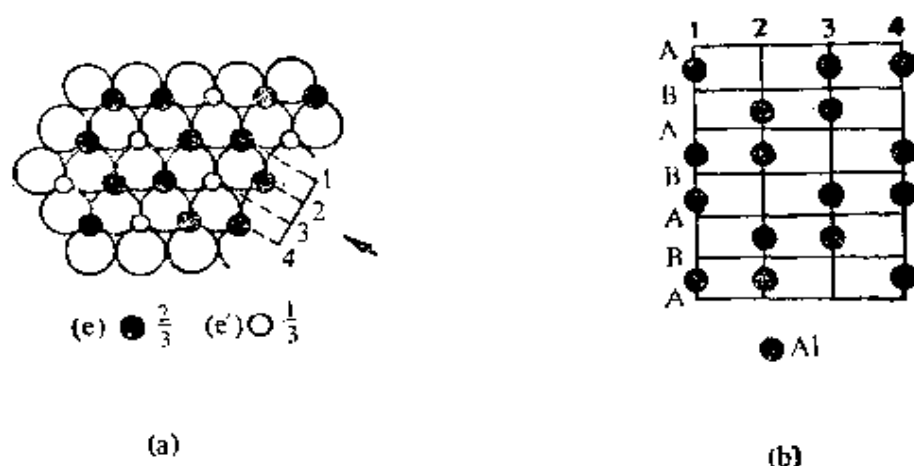


图 7.11 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构示意图

(a) 图示出氧负离子(O)的 hcp 层之间八面体空隙被 Al($\bullet$)所占据 (b) 按(a)中箭头所指方向观察的 Al 原子面依次堆积顺序

了图 7.11 所示的八面体间隙的 $\frac{2}{3}$ 。由一些其它半径小的 M^{III} ($r_{62\sim 67}\text{ pm}$) 元素组成的氧化物采取同样的 $\alpha\text{-M}_2\text{O}_3$ 结构, 如 Ga, Ti, V, Cr, Fe 和 Rh^①。

氧化铝的第二种变体是紧密度较小的立方 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d\ 3.4\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 是由三水铝矿 $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ 或薄水铝矿 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 在低温脱水 ($<450^\circ\text{C}$) 而形成。它是有缺陷的尖晶石结构 (§ 7.3.4), 包含 32 个氧负离子的面心立方排列, 24 个可用的阳离子位置 (16 个八面体, 8 个四面体) 中有 $21\frac{1}{3}$ 个位置无规占据。这种结构形成了所谓“活性氧化铝”的基础。在 γ -系列里进一步脱水导致形成开放结构的物质, 作为催化剂、催化剂载体、离子交换剂和层析介质, 具有很大的价值。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 1000°C 以上锻烧不可逆地转化为更稳定更紧密的 α -型 ($\Delta H_{\text{转化}} = -20\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。然而另一种在金属表面作为保护层形式的 Al_2O_3 是有缺陷的 NaCl 型结构, 在 fcc 氧

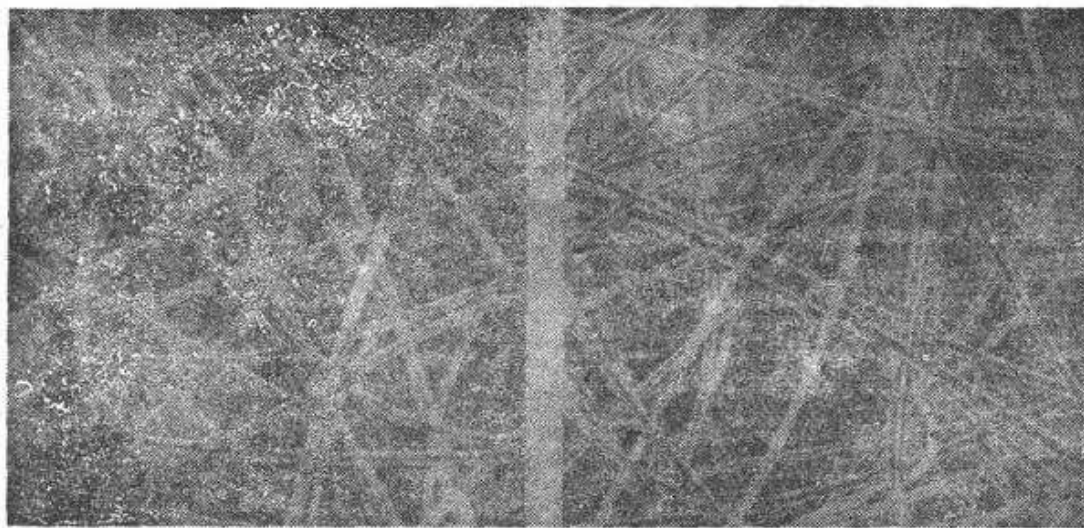
① 对于某些大些的阳离子 ($r_{70\sim 96}\text{ pm}$), 采取 G-型稀土 M_2O_3 结构 (§ 30.3.1), 如: In, Tl, Sc, Y, Sm 及镧系后元素。也许会令人惊奇的是 Mn^{III} ($r_{65}\text{ pm}$), 最大的镧系元素 La, Ce, Pr 和 Nd ($r_{106\sim 100}\text{ pm}$) 采取 A-型稀土 M_2O_3 结构 (§ 30.3.1)。

负离子晶格中, Al 占据了 $\frac{2}{3}$ 的八面体空隙(Na的位置)。

在铝技术的发展中, 最有创造性和最尖端的技术是最近 Al_2O_3 纤维的生产, 它能制成各种各样的纺织品形式: 毯子、纸和板。如此高温惰性纤维的许多可能性设想列于专栏中。

氧化铝和氧化锆纤维

当 1974 年 ICI 宣布“Saffil”产品时, 使新的一类质量轻的无机纤维首次进入商业界。纤维状的 Al_2O_3 和 ZrO_2 , 最初以 100 吨的规模制造, 其工艺过程未曾泄露。这种纤维没有明显的毒性效应(对比石棉), 直径约 $3\mu\text{m}$ (对比人的头发约 $70\mu\text{m}$), 每一种纤维在图版 7.1 所标明的长度上(2~5cm)是极其均匀的。这种纤维是微晶(直径 5~50 nm), 在高抗张强度下既具有可塑性也有回弹性。给人以柔软的、丝质的感觉, 并能制成绳子、纱线、织品、毯子、纤维垫子、各种厚度的纸、半坚硬和坚硬的板以及任何所需形状的真空装置。由于微晶中存在 2~10 nm 的小孔, Saffil 氧化铝的表面积是 $100\sim 150\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 这加强了它作为绝缘体、过滤介质和催化剂载体的性能。这种纤维能



“Saffil” 氧化铝纤维

“Saffil” 氧化锆纤维

图版 7.1 “Saffil”氧化铝和“Saffil”氧化锆纤维的显微照相(放大倍数 $\times 600$)。显示了“Saffil”纤维均匀的直径和自由穿射的性能

够耐受持续加热,直到 1400°C (Al_2O_3) 或 1600°C (ZrO_2), 并能抵抗热的浓碱和大多数热酸(除浓 H_2SO_4 、浓 H_3PO_4 和 HF 水溶液外)的侵蚀。这些独特的性质结合起来成为它们应用在高温绝缘、防护装置、热屏障和伸缩接缝及封端上的基础。纤维状的氧化铝和氧化锆,除了在高温腐蚀性液体的过滤上应用外,在热电偶保护装置、电缆护套和加热元件支架上也是有应用价值的。这两种氧化物中若掺入少量能阻止它发生破坏性晶型转变的其它无机氧化物,可使其性能稳定。

最近的发展(Do Pont, 1980年)是用氧化铝纤维来加强金属。方法是将熔化了金属(如 Al , Mg , Pb)或其合金放入含有 70% 以上体积的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纤维的模子。例如,含有体积为 55% 纤维加固的 Al , 甚至到 370°C 也比未加固的 Al 坚硬 4 到 6 倍,并有 2 到 4 倍的疲劳强度。因其有结构坚硬度高、热阻高和质量轻的特点,可能的应用包括直升飞机外壳、汽车和喷汽式发动机、航空和宇航空间装置,以及铅蓄电池。再如, Al 或 Mg 的纤维加固复合材料最终能够取代大量车身用钢材而不降低安全性。因为此复合材料具有钢的坚硬性而密度只有钢的 $1/3$ 。

硬水铝石, $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ 存在于某些类型的粘土和铝土矿中。它在 $280\sim 450^{\circ}\text{C}$ 范围内稳定,可以通过在 380°C 和 50.7 MPa 下于 0.4% NaOH 水溶液中处理勃姆石 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 而制得。晶体勃姆石是容易制备的,将 NH_3 水溶液加到 Al 盐的冷溶液中,最初形成无定形的凝胶状白色沉淀,经过加热即得。在 $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ 中,氧原子以 hop 形式排列,如图 7.12 所示,连续的共边八面体链以层状堆积,并进一步用 H 键交联如图中双线所示。基础的 hop 结构保证了硬水铝石直接脱水成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉),其中 O 原子具有同样基本的 hop 排列。对比图 7.13 勃姆石 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 的结构,整体来说不是紧密堆积的,但在每一层中氧原子是按立方紧密堆积排列的,到 450°C , 逐个进行脱水变成立方 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 而正如上文暗示,若晶格没有在 $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 进行大量重建是不能得到 α -(六角)结构的。

三羟铝石, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, 在自然界中不存在,但可从冷的碱溶

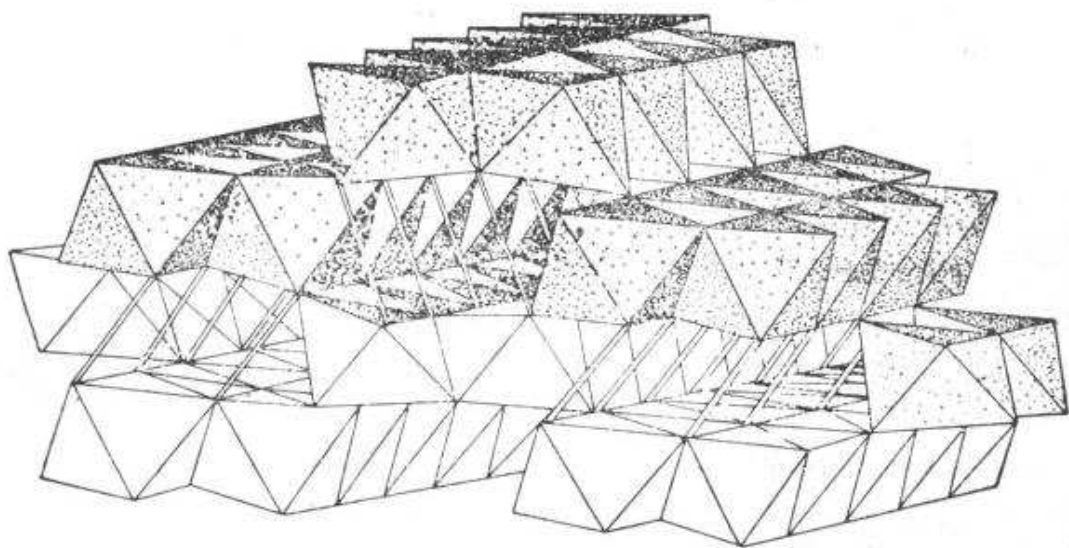


图 7.12 水铝石 $\alpha\text{-AlO(OH)}$ 的结构

[以 O^{2-} 的 hcp 为基础, OH^- 如文中所述。H 键由双线示出。 $\alpha\text{-GaO(OH)}$, $\alpha\text{-VO(OH)}$, $\alpha\text{-MnO(OH)}$ 以及 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (针铁矿) 采取同样的结构。]

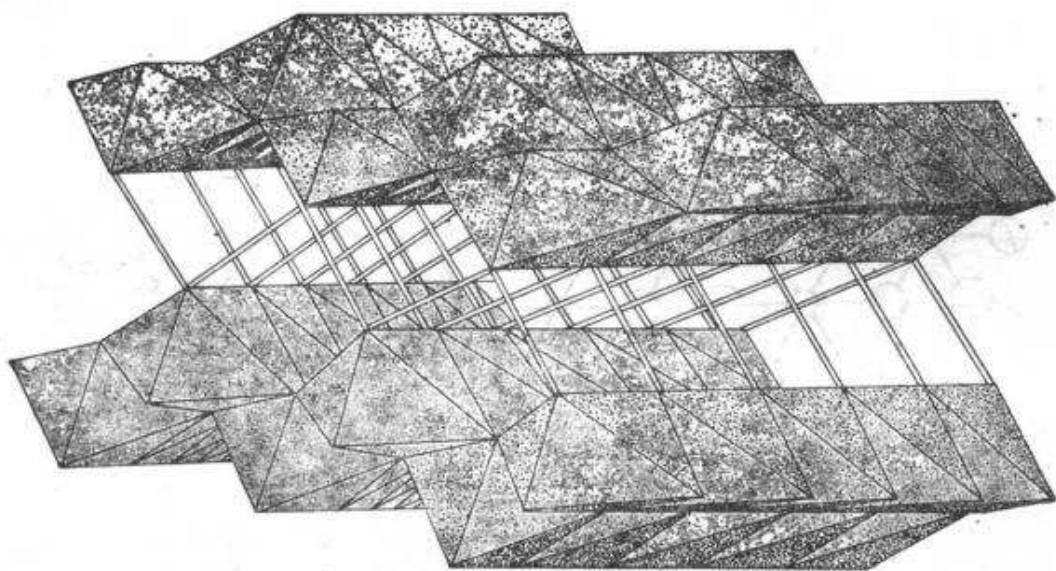
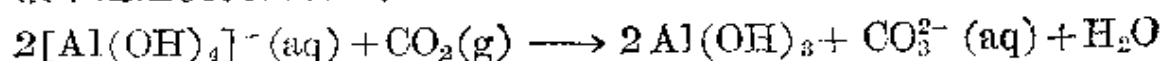


图 7.13 勃姆石 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 的结构

[其中 Al^{III} 由 5 个 O^{2-} 和 1 个 OH^- 呈八面体状环绕, 每层中氧原子的排列是 ccp, 层与层间由 H 键相联 (双线)。 $\gamma\text{-SeO(OH)}$ 和 $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (纤铁矿) 采取同样的结构。]

液中迅速沉淀而得到:



三水铝矿(或水铝石), $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, 是一种更稳定的形式, 能借热碱溶液中缓慢沉淀而制备或由其 α -型在铝酸钠水溶液中于 80°C 煮解。不论是三羟铝石(α), 还是三水铝矿(γ), 都有由 $\text{Al}(\text{OH})_6$ 八面体共边构成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 层状组成, 给出一对近乎紧密堆积的 OH 层, Al 原子占据 $\frac{2}{3}$ 的八面体间隙(图 7.14a)。两种结晶变体以不同的方式堆积为层状。在 $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ 中几乎是 hcp, 但在 γ -型中一层下侧 OH 基直接放在下一层的 OH 基上方, 如图 7.14b 所示。第三种形式的 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 是借在螯合剂, 如乙二胺、乙二醇或 EDTA 的存在下对凝胶状氢氧化物进行陈化得到的。这使得 OH 排列成为一直线, 给出介于 α -和 γ -型之间的堆积形式。

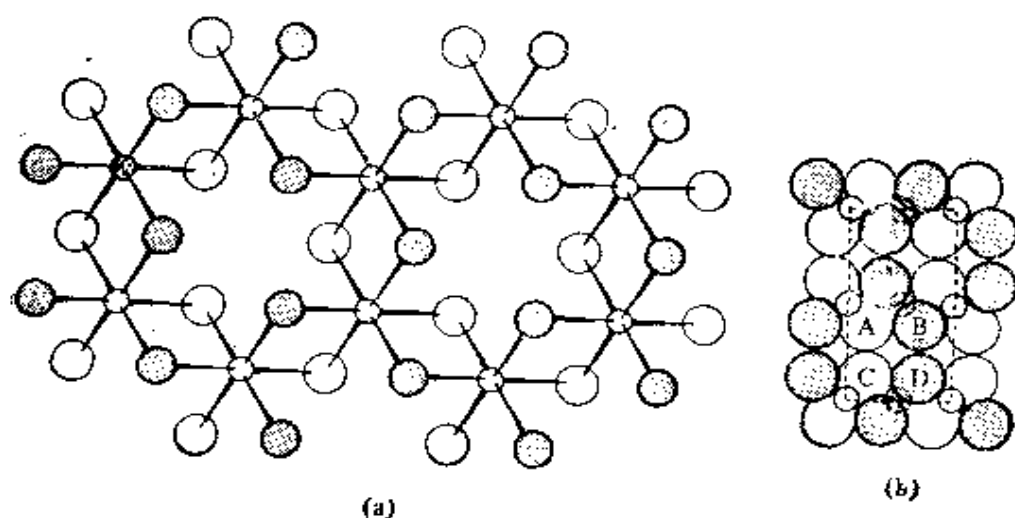
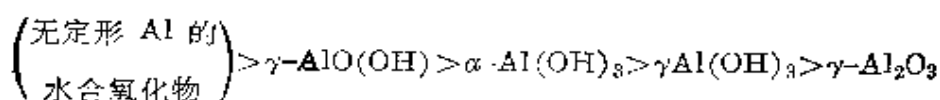


图 7.14 α -和 $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ 结构

[(a) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的层状部分(理想的); 色深的和色淡的圆圈代表在 Al 原子平面上下侧的 OH 基团。在 $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ 中, 层与层堆积成近似的 hcp (b) 从平行于层面的方向透视得到的 $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ 的结构: 标有 C 和 D 的 OH 基直接堆在 A 和 B 下面。六个 OH 基团 A, B, C, D 和 B', D' (在 B 和 D 后面), 形成一个畸变的 H-键合的三角棱柱。]

从前述结构讨论中可以预测三水铝矿在 100°C 脱水成薄水铝矿, 在 150°C 成无水 γ - Al_2O_3 。而要形成 α - Al_2O_3 则需在 800°C 以上灼热。以分步脱水和 Al/O/OH 体系的逐步重建为基础, 已发明了大量的方法来制备不同反应性和不同吸附能力的催化剂。除了孔径大小, 表面积和一般的反应性之外, 通过等电点的 pH 值指出了表面的碱性按下列顺序降低(酸性按此顺序增加):



	勃姆石	三羟铝石	三水铝矿	
等电点	9.45	9.45~9.40	9.20	—
的 pH:				8.00

对于 Ga, In, Tl 的二元氧化物和氢氧化物研究的范围就小得多了。Ga 体系有些类似于 Al 体系, 图 7.15 总结了其间的相互关系。一般地说, 在 α -和 γ -系列中, Ga 化合物与对应的 Al 化合物具有同样的结构。 β - Ga_2O_3 是最稳定的晶体型式(熔点 1740°C), 它的晶体结构是独特的, 氧负离子在畸变的 ccp 中而 Ga^{III} 在畸变的四面体和八面体位置²⁰。看来由于这些畸变使得此结构的稳定性有所降低, 因为半数的 Ga^{III} 配位数较低, 密度比 α -(刚玉型)约低 10%。尽管实际上 Ga^{III} 比 Al^{III} 大, 它却优先选择四重配位, 这一点又一次表明极化对 d^{10} 核的影响; 在 Fe^{III} 化合中观察到了类似的四面体位置优先选择。

In_2O_3 有 C-型 M_2O_3 结构 (§ 30.3.1), 而 InO(OH) [以 In(OH)_3 为原料在 250~400°C 及 100~1500 atm (即 10.1~152 MPa) 下热液法制备] 具有畸变的金红石型结构 (§ 21.3.2), 与 AlO(OH) 和 GaO(OH) 的层状晶格结构不同。晶体 In(OH)_3 的制备最好是

²⁰ S. Geller, Crystal structure of β - Ga_2O_3 . *J. Chem. Phys.* **33**, 676~84 (1960).

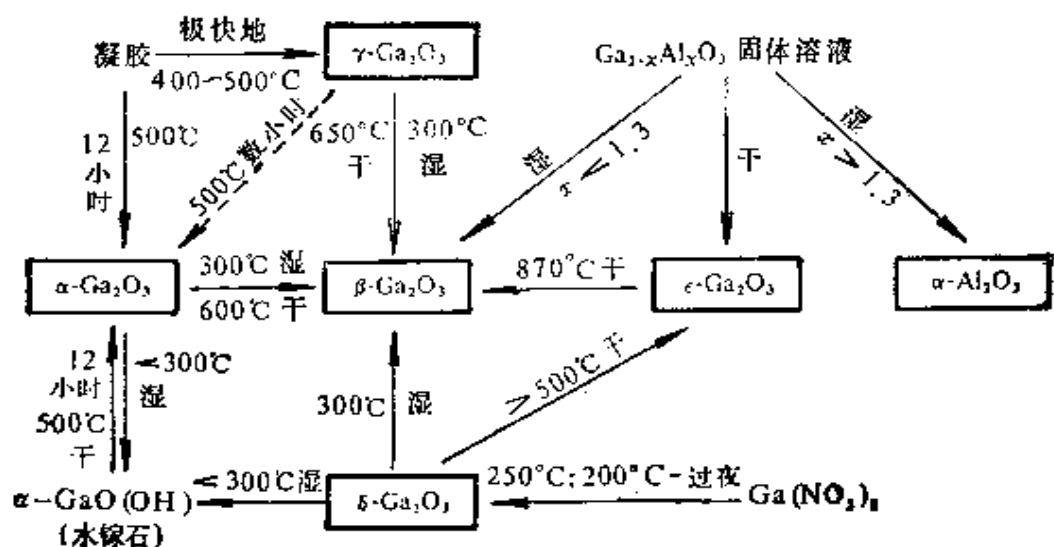


图 7.15 氧化镓形式和其水合物之间的转变关系框图。
 标有 $Ga_{1-x}Al_xO_3$ 到 $\beta-Ga_2O_3$ 的结构转换(湿)仅在 $x < 1.3$ 时发生; $x > 1.3$ 时形成 $\alpha-Al_2O_3$ 结构

100°C 时在 $InCl_3$ 水溶液中加入 NH_3 , 然后在此温度下将沉淀陈化几小时; 它具备简单的 ReO_8 -型结构, 由于存在多重 H 键有些畸变。

铊有显著的不同。当 Tl_2CO_3 在 N_2 中于 700°C 加热时, Tl_2O 形成黑色的片晶 (熔点 596°C, $d 10.36 g \cdot cm^{-3}$); 它潮解, 遇水生成 $TlOH$ 。 $Tl_2^{III}O_3$ 是棕黑色的 (熔点 716°C, $d 10.04 g \cdot cm^{-3}$), 可通过 Cl_2 或 Br_2 氧化 $TlNO_3$ 的水溶液而得其水合氧化物沉淀 $Tl_2O_3 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$, 然后烘干; 单晶电阻极低 (例如在室温下 $7 \times 10^{-5} \Omega \cdot cm$)。混合型氧化物 Tl_4O_3 (黑色) 是已知的; 紫色的过氧化物 $Tl^IV_2O_2$ 是用 Tl_2SO_4 水溶液和草酸以 Pt 电极电解得到。 $TlOH$ 前已述及 (§ 7.2.4)。

7.3.4 三元及更复杂的氧化物相

本节要讨论一些极重要的结构型式, 其中 Al 与一个或更多个

其它金属结合形成混合氧化物相。从理论和工业的观点上看都是最重要的有尖晶石 (MgAl_2O_4) 及有关化合物、Na- β -氧化铝 ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) 及有关的相和铝酸三钙 ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)，它是波特兰水泥 (普通水泥) 的主要组分。这些化合物的每一种都使得固态化学中基本原理的重要性论点得到增强，而且每一种化合物都具有对现代技术有决定性意义的性质。

尖晶石及有关化合物²¹

尖晶石是一大类化合物，其晶体结构与尖晶石矿 (MgAl_2O_4) 本身的结构有关。它的化学通式是 AB_2X_4 ，晶胞中包含 32 个氧原子，以近乎理想的 ocp 型式排列，即 $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$ 。在正常的尖晶石结构中 (图 7.16)，8 个金属原子 (A) 占据四面体位置，16 个金属原

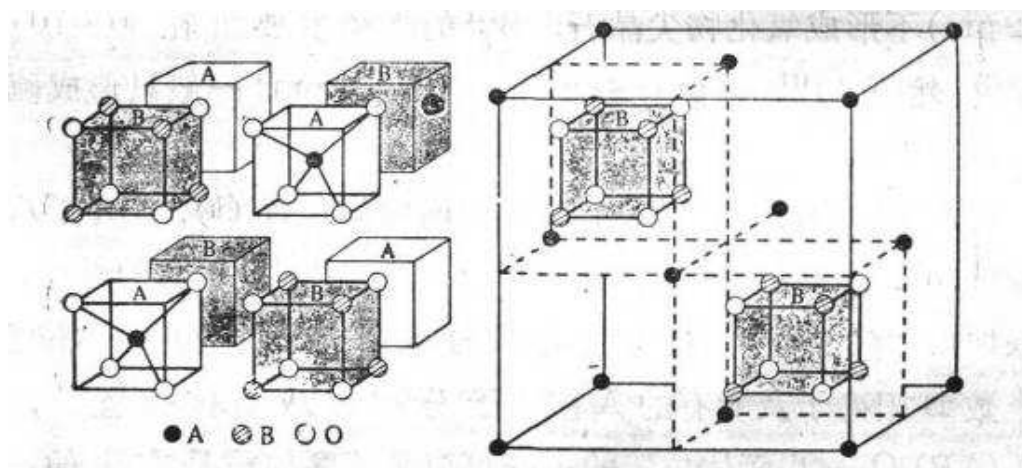
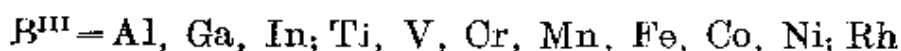
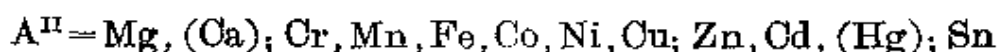


图 7.16 尖晶石 AB_2O_4 的结构

(此结构可认为是八个卦限由 AO_4 四面体和 B_4O_4 立方体交替，如左图所示；在所有八个卦限中各有 4 个 O 为同样的取向，因此建立起 32 个离子的 fcc 晶格，A 以四面体配位，B 以八面体配位。4 个 A 卦限含有 4 个 A 离子，4 个 B 卦限含有 16 个 B 离子。晶胞是通过 A 离子 (●) 围绕成 fcc 而完成的，如右图所示，此与邻近的晶胞共用，包含了另外的 4 个 A 离子来完成 $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$ 晶胞。为了定位，示出了两个 B_4O_4 立方体的位置。)

²¹ N.N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects, and Nonstoichiometry*, Butterworths, London, 1968, 194pp. See also J. K. Burdett, G. D. Price, and S. L. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 92~95 (1982).

子(B)占据八面体位置,可以将这种结构看成是由交替的 ZnS-型和 NaCl-型结构的小立方体组成。有两种因素决定了原子结合形成尖晶石结构: a) 阳离子的总形式电荷; b) 两种阳离子之间的相对大小以及阳离子相对阴离子的大小。对于化学式为 AB_2O_4 的氧化物,其电荷平衡可借三种形式的阳离子氧化态结合而达到: $A^{II}B_2^{III}O_4$, $A^{IV}B_2^{III}O_4$, 和 $A^{VI}B_2^{III}O_4$ 。第一种是最大量的,已知的例子有:

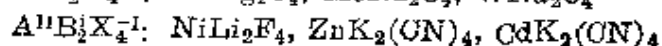
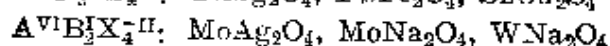
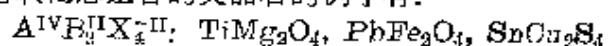


阴离子可能是 O, S, Se 或 Te。大多数 A^{II} 阳离子半径(6-配位)在 65~95 pm 范围内,更大些的阳离子如 Ca^{II} (100 pm) 和 Hg^{II} (102 pm) 不形成氧化物尖晶石。 B^{III} 的半径主要落在 60~70 pm 范围内,然而 Al^{III} (53 pm) 较小些, In^{III} (80 pm) 一般只形成硫化物尖晶石①。

在正常的尖晶石结构中, A 处于四面体位置(t), B 处于八面体位置(o),上面提到的许多尖晶石型化合物不是正常的结构,而是采取反型尖晶石结构,其中半数的 B 阳离子占据四面体位置,另半数 B 阳离子及所有的 A 阳离子分布在八面体位置上,即 $(B)_t(AB)_oO_4$ 。八面体位置的占据可以是无序的或是有序的。尖晶石是采取正常的结构还是采取反型的结构,其影响因素包括: a) A 和 B 的相对大小; b) 正常结构和反型结构的马德隆常数; c) 阳离子在四面体场和八面体场的配位场稳定化能 (§ 19.9); d) 极化或共价效应²¹。

可以设想,如果重要的只是原子的大小,应能预期小一些的阳

① 具有其它氧化态组合的尖晶石的例子有:



离子将占据较低配位数的位置, 即 $\text{Al}_t[\text{MgAl}]_t\text{O}_4$; 然而镁铝尖晶石中, 实际是通过高电荷阳离子以达到较大晶格能的影响更为重要, 所以 Al^{III} 占据较高配位数的位置, 采取了正常的结构: $(\text{Mg})_t(\text{Al}_2)_t\text{O}_4$ 。在另一类尖晶石如 NiAl_2O_4 中, 必须考虑到另一种因素, 由于 Ni^{II} 在八面体配位时的晶体场稳定化能比在四面体配位时的大, 这就能够调整平衡, 使得正常的结构和反型的结构在能量上几乎相等, 并使所有的阳离子在所有可占据的位置上几乎完全随机化: $(\text{Al}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_t[\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{1.25}]_t\text{O}_4$ 。

据说反型的和畸变的尖晶石是有缺陷的结构, 因为在晶胞内所有的结晶学上等同的位置上不是由同样的阳离子占据。在化学价混乱的尖晶石中存在缺陷结构的一种有关型式, 如在 AB_2O_4 中, A^{II} 二价阳离子被同样数目的 M^{I} 和适当大小的 M^{III} 所取代。因此, 尖晶石矿可写成 $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$, 8Mg^{II} (72 pm) 可由 4Li^{I} (76 pm) 和 4Al^{III} (53 pm) 取代得到 $\text{Li}_4\text{Al}_{20}\text{O}_{32}$, 即 LiAl_5O_8 。这个有缺陷的尖晶石结构中, $\frac{2}{5}\text{Al}$ 占据所有的四面体位置: $(\text{Al}_2^{\text{III}})_t[\text{Li}^{\text{I}}\text{Al}_3^{\text{III}}]_t\text{O}_{32}$ 。具有阳离子无序排列的尖晶石结构的化合物还有 LiGa_5O_8 和 LiFe_5O_8 。四面体位置无序排列的有 CuAl_5S_8 , CuIn_5S_8 , AgAl_5S_8 和 AgIn_5S_8 , 即 $(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Al}^{\text{III}})_t[\text{Al}_4^{\text{III}}]_t\text{S}_8$ 等等。价态混合也可以用 M^{I} 完全取代 A^{II} 来达到, 这就需要以 M^{IV} 取代半数的 B^{III} , 如 $(\text{Li}^{\text{I}})_t[\text{Al}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}]_t\text{O}_4$ 。在许多立方尖晶石相中达到了更为广泛的阳离子取代, 如 $\text{Li}_5^{\text{I}}\text{Zn}_8^{\text{II}}\text{Al}_5^{\text{III}}\text{Ge}_9^{\text{IV}}\text{O}_{36}$ (Ga^{III} 和 Fe^{III} 类似), 这样的可能性实际上是无限的。

尖晶石型化合物的电性和磁性对组成、温度和阳离子的详细排布有很敏感的依赖关系, 已经证实这有力地刺激了对此类化合物与固态电子工业的联系进行广泛研究。也许铁氧体是最熟悉的例子, 包括特殊的化合物磁铁矿 Fe_3O_4 (§ 25.3.1), 它具有反型尖晶石结构, $(\text{Fe}^{\text{III}})_t(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})_t\text{O}_4$ 。这会使人想起 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (§ 7.3.3)

也是有缺陷的尖晶石结构,其中并非所有的阳离子位置都被占据,即 $\text{Al}_{21\frac{1}{3}}^{III}\square_{2\frac{2}{3}}\text{O}_{32}$ 。它与尖晶石 ($\text{Mg}_8^{II}\text{Al}_{16}^{III}\text{O}_{32}$) 的关系是明显的, 8Mg^{II} 由等电当量的 $5\frac{1}{3}\text{Al}^{III}$ 所取代。这解释了为什么 MgAl_2O_4 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 能形成完全范围的固溶体: 氧建立起完整的 fcc 氧负离子晶格,而 Al^{III} 逐步取代 Mg^{II} , 只要用 2Al^{III} 取代 3Mg^{II} , 再留下一个空位即可达到电中性。

钠- β -氧化铝及相关的相²²

1967 年在 Ford Motor 公司, J. T. Kummer 和 N. Weber 发现钠- β -氧化铝有极高的电导率,由此就设想它作为固态电解质会有巨大的重要性。这种化合物的理想化学式为 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$), 最初认为它是 Al_2O_3 的一种形式, 因此叫做 β -氧化铝 (1916); Na 的存在, 原先不是未检出就是被忽略了, 现在了解到它对于其稳定性是必不可少的。X-射线分析表明此结构与尖晶石结构接近, 晶胞内 58 个原子中至少有 50 个精确地按尖晶石的结构排列。大的 Na 原子只是松散地与相等数目的氧原子一起堆积成平面, 如图 7.17; 这些平面由“尖晶石板块”隔开 1127 pm。氧层在 Na 平面上下两侧密堆积, 是互为镜像的, 相互距离为 476 pm; 它们不仅靠 Na 连接在一起, 还要靠相等数量的 Al—O—Al 键。在镜面内有一些其它的位置实际上能够容纳 Na, 这就允许 Na 在底平面内迅速地二维扩散; 也解释了它为什么有极低的电阻, 数量级为 $30\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。这种结构还能容纳额外的 Na 离子, 此化合物甚至在形成单晶时也有大量的缺陷, 典型的情况是比理想化学式所标明的 Na 多 20~30%; 这也许使得与镜面相邻的“尖晶石板块”中存在的 Al 空缺得到补偿, 例如 $\text{Na}_{2.58}\text{Al}_{21.8}\text{O}_{34}$ 。

²² J. T. Kummer, β -alumina electrolytes, *Prog. Solid State Chem.* **7**, 141~75 (1972). J. H. Kennedy, The β -aluminas, *Topics in Applied Physics* **21**, 105~41 (1977).

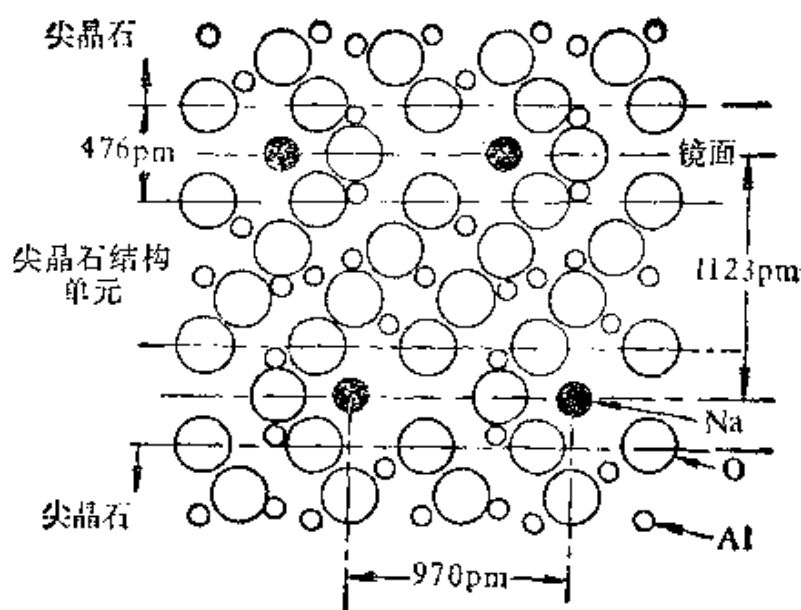


图 7.17 Na- β -氧化铝的晶体结构(见正文)

(这是与 c -轴平行的一个平面, 未表示出最近的 Na—Na 距离。)

钠- β -氧化铝可在约 1500°C 时借加热 Na_2CO_3 (或 NaNO_3 或 NaOH) 和 Al_2O_3 的任何变体或其水合物而制备, 应在 pt 容器中适当密封以免丢失 Na_2O (成为 $\text{Na} + \text{O}_2$)^①。有 NaF 或 AlF_3 存在时, 温度到 1000°C 就足够了。Na- β -氧化铝约 2000°C 熔化 (也许不一致), d 为 $3.25\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。当它与一种适当的熔融盐一起加热时, Na 可被 Li, K, Rb, Cu^{I} , Ag^{I} , Ga^{I} , In^{I} 或 Tl^{I} 所取代。再

① 大量其它铝酸钠也已知道, 包括几种富碱金属的铝酸盐, 它们与 Na- β -氧化铝的结构型式完全不同。例如, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与不同量的 Na_2O 在 700°C 固态反应产生无色晶体 Na_5AlO_4 , $\text{Na}_7\text{Al}_3\text{O}_8$ 和 $\text{Na}_{17}\text{Al}_5\text{O}_{16}$ 。其中第一个化合物 (及 $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$) 含有分立的 AlO_4 四面体^{22a} 并与相应的高铁酸盐 Na_5FeO_4 结构相同。化合物 $\text{Na}_7\text{Al}_3\text{O}_8$ 含有奇妙的由 $6\{\text{AlO}_4\}$ 所组成的环状结构, 由 4 个氧桥联接成无限长的链^{22a}。最后一个化合物 $\text{Na}_{17}\text{Al}_5\text{O}_{16}$ 以单独的、分立的、锯齿形的 Al_5O_{16} 单元为特征, 由 $5\{\text{AlO}_4\}$ 四面体角角聚合得到链状阴离子 $[\text{O}_3\text{Al}(\text{OAlO}_2)_3\text{OAlO}_3]^{17\sim 22b}$ 。

^{22a} M. G. Barker, P. G. Gadd, and M. J. Begley, Preparation and crystal structures of the first alkali-rich sodium aluminates, $\text{Na-Al}_3\text{O}_8$ and Na_5AlO_4 , *JCS Chem. Comm.* 1981, 379~81.

^{22b} M. G. Barker, P. G. Gadd and S. O. Wallwork, A new sodium aluminate, $\text{Na}_{17}\text{Al}_5\text{O}_{16}$, *JCS Chem. Comm.* 1982, 516~517.

用熔融的 $\text{NOCl}/\text{AlCl}_3$ 处理, 可使 NO^+ 取代 Ag^+ 。铵化合物也已知, 并且通过还原 Ag 化合物而制得 $\text{H}_3\text{O}^+-\beta$ -氧化铝。类似地, 在制备过程中, Al^{III} 可被 Ga^{III} 或 Fe^{III} 所取代, 得到化学式 (理想的) 为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等等的化合物。

除了这些快速离子固态导体的令人感兴趣的 结构上的推断之外, $\text{Na}-\beta$ -氧化铝和相应的相在过去几年中业已广泛用作 Na/S 电池体系中的可透膜 (§ 15.2.1): 这种空气-稳定膜要求使 Na 离子易于透过而不许 Na 原子或 S 透过, 即与熔融的 Na 和 S 无反应, 而且不导电。毫不奇怪, 在这个领域里几乎没有发现能与 $\text{Na}-\beta$ -氧化铝竞争的化合物。

铝酸三钙 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$

铝酸三钙是普通水泥的一个重要组分。然而尽管无数的尝

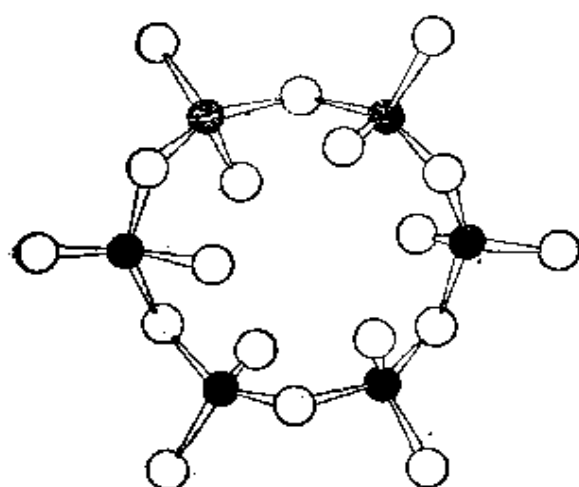


图 7.18 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 中的 $[\text{Al}_6\text{O}_{18}]^{18-}$ 的结构
(即 $\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{O}_{18}$, $\text{Al}-\text{O}$ 距离在 $175 \pm 2 \text{ pm}$ 范围内。)

试可追溯到 50 年前, 它的结构直到 1975 年才解决²³。现在知道它的基本单元是一个由 6 个 $\{\text{AlO}_4\}$ 四面体耦合所组成的 12 元环 $[\text{Al}_6\text{O}_{18}]^{18-}$, 如图 7.18 所示; 每个晶胞内有 8 个这样的环围绕着半径为 147 pm 的孔, Ca^{II} 离子以畸变的六重配位将环结合在一起, 得到结构式为 $\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{O}_{18}$ 。 $\text{Ca}-\text{O}$ 距

离相当短 (226 pm), 而且观察到的 $\{\text{CaO}_6\}$ 八面体的压缩也许表明

²³ P. Mondal and J. W. Jeffrey, The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, *Acta Cryst.* **B31**, 689~97 (1975).

其中有些张力,这和晶格中的大孔结合起来,使它易于与水迅速反应。水合产物对湿度很敏感。 21°C 以上, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 生成六水合物 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,而在低于这个温度则生成二钙和四钙铝酸盐水合物,其经验组成为 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \sim 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \sim 14\text{H}_2\text{O}$ 。这在水泥技术(见专栏)上有着极大的重要性,因为在没有阻滞剂存在时,水泥迅速与水反应,温度骤然上升,“闪电般地凝固”,其中有各种各样的铝酸钙水合物沉淀凝结成为不易处理的物质。这种情况可以用 $2 \sim 5\%$ 的石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)与水泥渣块研磨来避免;有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在时,它迅速与溶解的铝酸盐反应,生成硫酸合铝酸盐 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$,比水合铝酸钙更不溶,所以它首先沉淀出来并阻止过早的凝固。

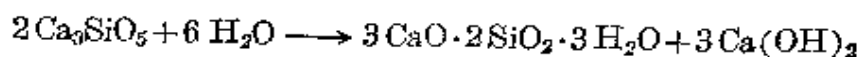
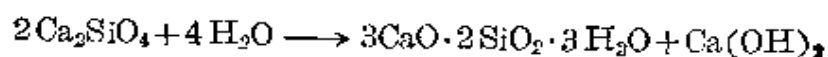
另一种重要的铝酸钙体系存在于高铝水泥中(*ciment fondu*),这不是普通水泥,而是由熔融的石灰石和铝土矿与小量 SiO_2 和 TiO_2 在平炉中于 $1425 \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 制得,有熔融水泥放出口的旋转窑也可使用。关于高铝水泥,典型的组成是 Al_2O_3 和 CaO 各约 40% , Fe_2O_3 和 SiO_2 各约 10% ;在水泥中最重要化合物是 CaAl_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 和 $\text{Ca}_6\text{Al}_8\text{FeSiO}_{21}$ 。高铝水泥的凝结和硬化也许是由于形成铝酸钙凝胶,如 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,以及更碱性的 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$,然而这些经验式并未指明所包含的结构单元。高铝水泥最值得注意的性质是在早期阶段(一天之内)就有极高的强度。长期暴露于温热、潮湿的条件下也许会有损坏,但能明显地抵抗海水和硫酸盐水或弱的无机酸的腐蚀。它也被大量用作耐火水泥,能耐达 1500°C 的高温。

波特兰(Portland)水泥

“波特兰水泥”的名称最早是被J. Aspdin在一篇专利中使用的(1824

年), 因为当将水和沙混合时, 粉末硬化成块, 酷似在波特兰岛挖掘出的天然石灰石。在 18 世纪和 19 世纪作出的两种决定性的发现导致了生产坚固的、耐用的、在水中不分散的水硬水泥。1756 年 John Smeaton 结合建筑爱迪斯顿(Eddystone)灯塔进行实验, 承认了使用石灰要预先混合粘土或页岩(即铝硅酸盐)的重要性。1800 年代初期, 发现为了生产一种硬砖(即现在所知的含硅酸钙和铝酸钙的砖), 必须在熔结温度进行烘烤才行。第一个主要用波特兰水泥的工程是于 1828 年在泰晤士河下面修建隧道。1854 年第一批真正的高温($1450\sim 1600^{\circ}\text{C}$)水泥制成, 此项技术在 1899 年由于引进旋转窑而得到改进。

波特兰水泥中最重要的化合物是硅酸二钙(Ca_2SiO_4)26%, 硅酸三钙(Ca_3SiO_5)51%, 铝酸三钙($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)11% 和四钙物质 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (1%)。潮湿水泥浆的重要组成是雪硅钙石凝胶, 可用下列理想方程式大致表示出来:

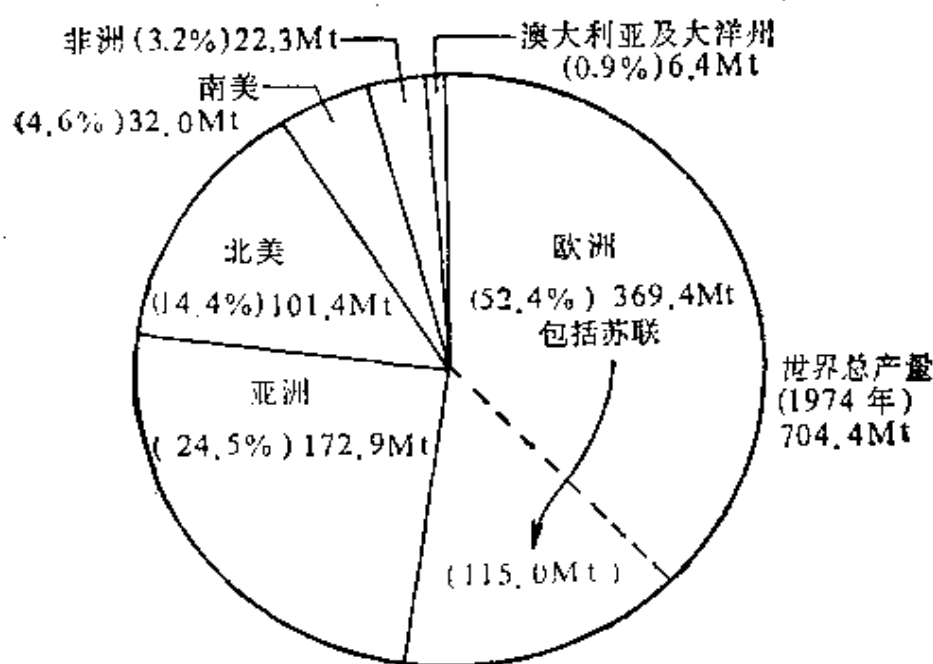


雪硅钙石颗粒相互间以及它与所加填料间的粘着力使水泥有一定强度, 这是由于最终形成了—Si—O—Si—O—键。

波特兰水泥是通过加热石灰石(或白垩、贝壳等)与少量的铝硅酸盐(由砂、页岩和粘土中得来)的混合物而制得, 混合物组分的近似比例如下: CaO 约 70%, SiO_2 约 20%, Al_2O_3 约 5%, Fe_2O_3 约 3%。有 Na_2O , K_2O , MgO 和 P_2O_5 存在是有害的, 必须加以限制。原料要碾碎通过 200 目筛, 然后在旋转窑中加热到约 1500°C 即得到烧结硬块, 再重新粉碎过 325 目筛, 并与 2~5% 的石膏混合。一个中等大小的窑每天可生产 1000~2000 吨水泥。世界上最大的窑(1975 年)每天生产 6750 吨。从下表中美国的生产数字可以对工业大规模生产作一估计。1974 年的世界产量总结于图中。大量供应的价格(1977 年)为每吨约 40 美元。

美国波特兰水泥的产量/百万吨(Mt)

1890	1900	1910	1920	1930	1940	1950	1960	1970	1974
0.057	1.45	13.1	17.1	27.5	22.2	38.5	56.0	69.8	75.2



7.3.5 其它无机化合物

在正常温度下, Al 的稳定的硫属化合物仅有 Al_2S_3 (白), Al_2Se_3 (灰) 和 Al_2Te_3 (灰黑)。它们可在约 1000°C 时由元素直接反应制得。所有这些化合物在水溶液中都迅速并完全水解成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 H_2X ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)。相对于硫属元素来说, Al 的半径小, 决定了其四面体配位, 各种多晶型都与纤锌矿有关系(六角 ZnS § 29.3.1), $\frac{2}{3}$ 的可用的金属位置或者以有序的 (α) 或者以无序的 (β) 方式占据。 Al_2S_3 也有相应于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (§ 7.3.3) 的 γ -型。

Ga, In, Tl 的硫属化合物的数量比 Al 的要多得多, 用 X-射线晶体学方法至少确定了一打不同的结构形式²⁴。这些化合物已经得到广泛的研究, 不仅是因为它们具有令人感兴趣的化学计量, 还因为其中有许多是半导体、半金属、光导体或光发射体, 还发现

²⁴ L. I. Man, R. M. Imanov, and S. A. Semiletov, Types of crystal structure in the chalcogenides of gallium, indium, and thallium, *Sov. Phys. Crystallogr.* **21**, 255~63 (1976).

表 7.9 IIIB 元素硫属化合物的化学配比和晶体结构

Ga_2S	Ga_2Se	
GaS (黄色), 含有 Ga—Ga 键的层状结构	GaSe 类似 GaS	GaTe 类似 GaS
Ga_4S_5		(Ga_3Te_2)
$\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (黄色), 有序缺陷的纤锌矿 (六角 ZnS) 结构		
$\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 有缺陷的纤锌矿结构		
$\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 有缺陷的闪锌矿 (立方 ZnS) 结构	Ga_2Se_3 有缺陷的闪锌矿结构	Ga_2Te_3 有缺陷的闪锌矿结构 Ga_2Te_5 { GaTe_4 } 加单独的 Te 原子连接成链
	In_4Se_3 含有 $[(\text{In}^{\text{III}})_3]^{\text{V}}$ 基; $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}_3^{\text{III}}]\text{Se}_3$	In_4Te_3 类似 In_4Se_3
InS (红色) 类似 GaS	InSe , 畸变的 NaCl 型, 与 GaS 有些类似	InTe : 类似 TiSe (立方体和四面体)
In_6S_7 见正文	In_6Se_7 与 In_6S_7 类似	In_3Te_4
$\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ (黄色) 立方的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 有缺陷的纤锌矿结构, 但 $\frac{1}{16}$ 的 In 以八面体配位	$\alpha\text{-In}_2\text{Te}_3$: 有缺陷的闪锌矿结构 (立方 ZnS)
$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (红色), 有缺陷的尖晶石 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ 有序缺陷的纤锌矿结构 (六角 ZnS)	$\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ In_3Te_5 In_2Te_5
Tl_2S (黑色), 畸变的 CdI_2 层状晶格 (TI (三重配位))		
Tl_4S_3 { $\text{Tl}^{\text{III}}\text{S}_4$ } 四面体连接成链 (TI) ₃ [$\text{Tl}^{\text{III}}\text{S}_3$]	Tl_5Se_3 : 配合物 Cr_5B_3 型结构	Tl_5Te_3 . Cr_5B_3 层状结构, Tl 的配位数变化到 9, Te 到 10

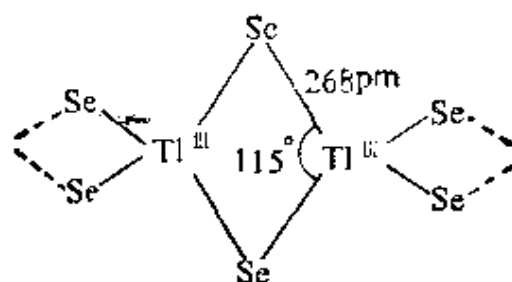
(续表)

TlS(黑色), 象 TlSe Tl ^I [Tl ^{III} S ₂]	TlSe(黑色) {Tl ^{III} Se ₄ } 四 面体共边成链 Tl ^I [Tl ^{III} Se ₂]	TlTe; W ₆ Si ₃ 的变体(配合 物)结构
[Tl ₂ S ₃ 未知]	Tl ₂ Se ₃	(Tl ₂ Te ₃)
TlS ₂ Tl ^I 多硫化物		
Tl ₂ S ₅ (红色和黑色) Tl ^I 多 硫化物		
Tl ₂ S ₃ Tl ^I 多硫化物		

Tl₂Te₃ 在低温下是超导体。正如从周期表中的位置上所预测的, 这些化合物与离子型化合物大不相同, 但形式氧化态还是有用的工具, 可用于计算电子数和校对总的电荷平衡。表 7.9 对于已完全确定的化合物进行了总结。下列几点是值得注意的。六角 α -型和 β -型 Ga₂S₃ 与 Al 的类似物是等结构的, 另一种形式, γ -Ga₂S₃ 则采取从立方硫化锌衍生出的有关非理想闪锌矿结构(闪锌矿 § 29.3.1)。在 Ga₂Se₃ 和 Ga₂Te₃ 中, 发现有同样的结构, 但对于较大些的 In^{III} 原子, 也可能有八面体配位。相应的 Tl^{III} 倍半硫属化合物 Tl₂X₃, 或者不存在, 或者不太可靠, 也许是由于易于还原成 Tl^I 的缘故(见 TlI₃ § 7.3.2)。

GaS(黄色, 熔点 970°C), 是具有 Ga—Ga 键(248 pm)的六角层状结构; 每个 Ga 由 3 个 S 和 1 个 Ga 配位, 沿 c -轴层的顺序是 ...SGaGaS, SGaGaS...; 所以将此化合物看作是 Ga^{II} 的一个例子。GaSe, GaTe, 红色 InS 和 InSe 的结构是类似的。相反, InTe, TlS(黑色)和 TlSe(黑色, 类金属)的结构可用公式 M^I[M^{III}X₂]表示; 每个 Tl^{III} 由位于 268 pm 的 4 个 Se 四面体配位, 并且四面体沿 c -轴共边连接成无限的链(见结构), 而每个 Tl^I 位于这些链之间, 由在 342 pm 的 8 个 Se 组成畸变的立方体所环绕。这解释了性质上显著的各向异性, 尤其是在(001)面的类金属导电率和沿 c -轴的半导

体导电率。在 $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ 中发现了类似的共边连接 $\{\text{GaSe}_4\}$ 四面体。它是最近在仔细控制温度程序下由加热 GaSe 和 Cs 的等物质质量混合物时得到的透明浅黄色晶体；此化合物以新奇的有限配位阳离子 $[\text{Se}_2\text{Ga}(\mu\text{-Se}_2\text{Ga})_5\text{Se}_2]^{10-}$ 为特征，其长度为 1900 pm^{24a} 。



In_6S_7 (以及等结构的 In_6Se_7) 具有奇怪的结构，它由两个几乎是 cep S 的分离的块组成，围绕 b -轴相互扭转了 61° ； In 是以八面体配位的。 In_4Se_3 和 In_4Te_3 的晶体结构表明它们可以被看作 $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}_3]^{\text{V}}(\text{X}^{\text{II}})_3$ 的一级近似，但此化合物并不真正由分立的离子组成。三原子单元 $[\text{In}^{\text{III}}-\text{In}^{\text{III}}-\text{In}^{\text{III}}]$ 是弯曲型的，相对于中心原子的角度是 158° ， $\text{In}-\text{In}$ 距离为 279 pm (对比在金属 In 中的 $324\sim 326\text{ pm}$)。然而也有可能辨别出结构中的非平面五员杂环，是通过 2 个 Se (或 Te) 原子将一个 $\{\text{In}_3\}$ 中的 2 个 In 和相邻 $\{\text{In}_3\}$ 末端的 In 以桥键联结起来，所以此结构可以用图 7.19 表示。 $\text{In}^{\text{III}}-\text{Se}$ 距离平均为 269 pm ，与 $\text{In}^{\text{I}}-\text{Se}$ 最近的接触距离 297 pm 形成对比。 $[\text{In}_3^{\text{III}}]^{\text{V}}$ 单元可与其等电子体 $[\text{Hg}_3^{\text{II}}]^{\text{II}}$ 相比。化合物 Tl_4S_8 与 In_4X_3 有同样的化学计量，结构却不相同 (如图所示)，其中 $\{\text{Tl}^{\text{III}}\text{S}_4\}$ 四面体共顶点相联成链，整体化学计量是 $[\text{TlS}_3]$ ，由 Tl^{I} 连接在一起；链中 $\text{Tl}^{\text{III}}-\text{S}$ 距离 254 pm ，而 $\text{Tl}^{\text{I}}-\text{S}$ 距离在 $290\sim 336\text{ pm}$ 之间变化。对比两种结构的化学式符号

^{24a} H. J. Deiseroth and Han Fu-Son, $[\text{Ga}_6\text{Se}_{14}]^{10-}$: A 1900 pm long, hexameric anion. *Angew. Chem. Int. Ed. (Eng 1.)* **20**, 962~3 (1981).

$\text{In}^{\text{I}}[(\text{In}_3^{\text{III}})]^{\text{V}}(\text{Se}^{-\text{II}})_3$ 和 $(\text{Tl}^{\text{I}})_8[\text{Tl}_3^{\text{III}}\text{S}_3]^{-\text{III}}$, 再一次表明重金属选择 +1 氧化态的偏爱增加, 此种倾向在多硫化物 Tl_4S_3 , Tl_5S_5 和 Tl_2S_9 中继续保持, 这已在表 7.9 中间接提到过。

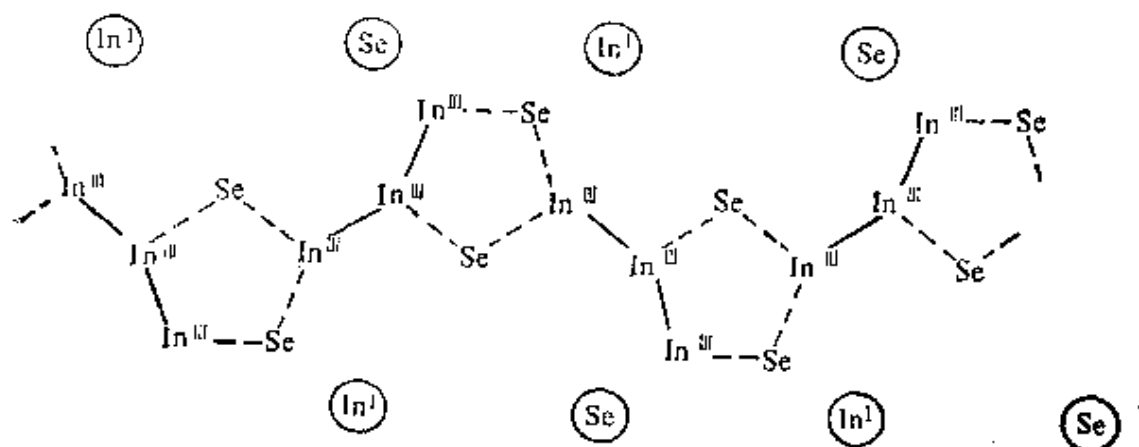
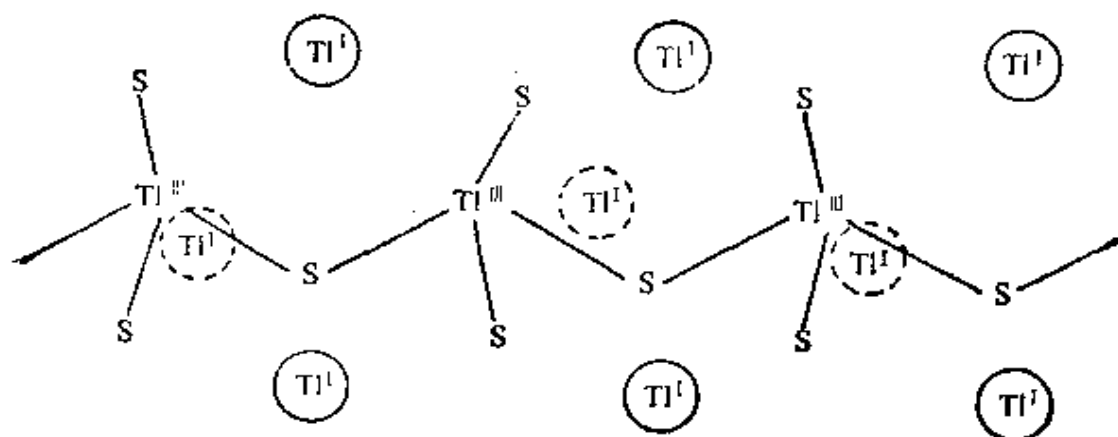


图 7.19 In_5S_3 的结构示意图



Tl_4S_3 的结构示意图

IIIB 金属与 VB 元素(N, P, As, Sb, Bi)的化合物在结构上不象刚才提到的硫属化合物那样多种多样, 但它们作为与 Si 和 Ge 等电子体的 III-V 半导体, 在技术应用上已达相当程度(对比 BN 与 C 等电子, § 6.9)。表 7.10 总结了这些化合物的结构, 所有的都采取立方 ZnS 型结构, 只有 Al, Ga 和 In 的氮化物除外, 因为它们也许比其它化合物离子性更强些(较少共价性和金属性)。

铊不形成简单的 $M^{III}X^V$ 化合物。爆炸性的黑色氮化物 Tl_2N 是已知的, 以及叠氮化物 TlN_3 和 $Tl[Tl^{III}(N_3)_4]$; 磷化物 Tl_3P , TlP_3 和 TlP_5 已有报道, 但其性质未详细说明。铊与 As, Sb, Bi 形成合金和金属间化合物 Tl_3X , Tl_7Bi_2 和 $TlBi_{12}$ 。

表 7.10 III-V 化合物 MX 的结构^(a)

$X \downarrow M \rightarrow$	B	Al	Ga	In
N	L,S	W	W	W
P	S	S	S	S
As	S	S	S	S
Sb	—	S	S	S

^(a) L=BN 层状品格(图 6.30), S=闪锌矿, 立方 ZnS 结构(图 29.1), W=纤锌矿, 六角 ZnS 结构(图 29.1)。

III-V 半导体都可用元素在高温下直接反应制得, 必要时可用高压。表 7.11 中列出了 Al 化合物的一些性质, 从中清楚地看到随着原子序数的增加, 熔点和能带间隙 E_g 有一种降低的倾向。

表 7.11 Al III-V 化合物的某些性质

性 质	AlN	AlP	AlAs	AlSb
颜色	淡黄	黄	橙	—
熔点/ $^{\circ}C$	>2200分解	2000	1740	1060
$E_g/kJ \cdot mol^{-1}(a)$	411	236	208	145

^(a) (充满的)价带顶和(空的)导带底之间的能隙 (§9.2.3)用 96.485 除即可将 $kJ \cdot mol^{-1}$ 转换成 eV 原子⁻¹。

Ga 和 In 的这类化合物是灰色的或外观呈半金属状, 并表现出类似的变化趋势(表 7.12)。这些数据应和表 10.2 中 Si, Ge, Sn, Pb 的数据以及 Zn, Cd, Hg 和 S, Se, Te (§ 29.3.1) 所形成的等电子 II-VI 半导体相比较。另外, GaN 是由 Ga 和 NH_3 于 $1050^{\circ}C$ 反应得到的, InN 由 In_2O_3 与 NH_3 在 $630^{\circ}C$ 还原氮化得到。

这些氮化物对于化学进攻的敏感性依次增加, AlN 对酸和碱均为惰性, GaN 被碱所分解, 但不被酸解, 而 InN 既可酸解也可碱解。大多数其它 III-V 化合物在潮湿空气中缓慢分解, 例如 AlP 给出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 PH_3 。因此, 这种半导体仪器必须完全密封以防止其与大气反应。III-V 半导体的重要价值是它们扩展了 Si 和 Ga 的性质范围, 通过在三元相中合理地混合, 使得能带间隙的连续内插、载流子迁移和其它特性成为可能。专栏中总结了它们的某些用途。

表 7.12 某些 III-V 半导体的比较

性 质	GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	1465	1238	712	1070	942	525
$E_g/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{a})$	218	138	69	130	34	17

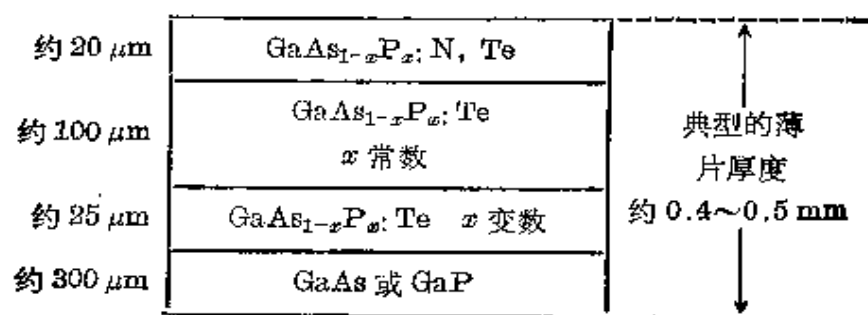
(a) 见表 7.11 注。

其它含有 Al—N 或 Ga—N 键的化合物, 包括杂环和簇化合物, 在下节中讨论。

III-V 半导体的应用

Al, Ga, In 与 P, As, Sb 形成的 9 个化合物已被广泛地研究, 因为它们在电子工业上有许多应用, 尤其它们集中了电能和光能的相互转换。例如, 它们作为光发射二极管 (LEDs) 而被大规模生产, 用于人们所熟悉的袖珍计算器、手表和许多仪器的 α -数字输出显示; 它们也用于红外发射二极管、注入式激光器、红外检测器、光电阴极和光电倍增管。现在还发展起来一种极尖端的化学固态技术, 对晶体所需要的性质通过沉淀、蚀刻并修饰成合适的电路。目前 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 三元体系统治了 LED 市场, 在 1961 年它首次被报道对于 α -数字和图表显示的作用。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 是通过化学蒸汽沉积在一个 GaAs 或 GaP 单晶底物上取向附生出来的, 商业上已生产出 20 cm^2 大的晶片。所发射辐射线的颜色由能隙 E_g 决定。GaAs 本身的 E_g 是 $138\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 相应于红外辐射 ($\lambda 870\text{ nm}$), 但 x 约为 0.4 时, E_g 增加到 $184\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 相应于红色辐射 ($\lambda 650\text{ nm}$)。 $x > 0.4$, E_g 继续增加直到 GaP 为 $218\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (绿

色, λ 550 nm)。商品的黄色和绿色 LEDs 含有添加的等电子杂质 N 以提高转换效率。下图中示出了一个典型的掺入了 Te 和 N 的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 外延晶片截面图: Te(每个原子比 As 或 P 多一个价电子)是最广泛使用的掺杂剂, 在这个体系中作为 *n*-型杂质, 浓度为 $10^{16} \sim 10^{18}$ 原子 cm^{-3} (0.5~50 ppm)。然后由 Zn(比 Ga 少一个电子)以类似的浓度扩散到晶体中形成 p-n 结。



更近期的应用是制作半导体激光器。一般的光学激光器中, 一个电子吸收光而跃迁到位于激光能级上方的宽带, 然后再通过非辐射跃迁降落到这个能级。与此相反, 在半导体激光器中辐射起源于 p-n 结的区域, 由于注入电子和空穴在导带低能级与价带最高能级之间产生跃迁(还可能涉及到杂质能级)。这些半导体注入式激光器的效率比那些光学泵式激光器高得多。并且仪器体积大大缩小, 它们也易于适应调制, 例如表 7.12 的能带间隙所意味的发射波长在可见和近红外区。一种以 $\text{GaAs}-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 体系为基础的混杂结构激光器最近成为第一个结型激光器, 可在 3000 K 以上连续工作(1970 年)。

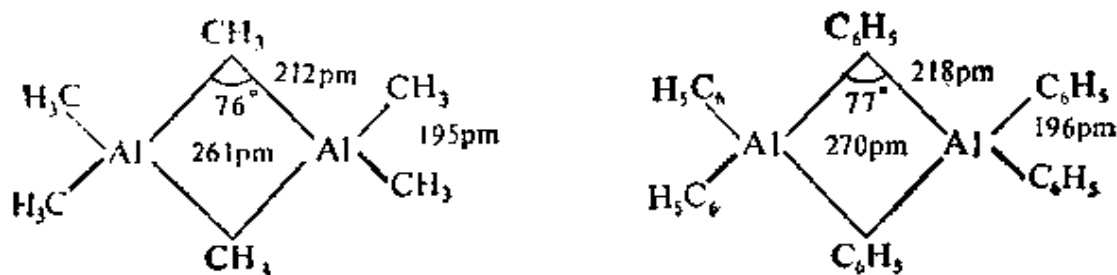
刚才提到的两种仪器, 叫做光发射二极管和注入式激光器, 是将电能转换为光能; 与此相反的过程, 即将光能转化为电能(光导和光电效应)也成功地用 III-V 半导体体系达到了。例如能带间隙小的化合物 InSb 作为光导红外检测器是有价值的。为了在太阳能电池中应用, 把太阳光转化为有用的电力资源, 对一些化合物进行了积极的研究。阳光的最大光通量是 $75 \sim 95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, GaAs 是有希望的, 虽然某种其它因素使得 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}$ 电池目前在商业上更有吸引力。

7.3.6 金属有机化合物

许多有机铝化合物是已知的, 对于每一个铝原子来说含有

1, 2, 3或4个 Al—O 键, 它们广泛的反应化学有重大的工业意义, 所以在讨论 Ga, In, Tl 的有机金属化合物之前, 先考虑这些化合物。

铝的三烷基物和三芳基物是高度活性的、无色的、易挥发的液体或是在空气中能自燃的低熔点固体, 若遇水则激烈反应, 所以应谨慎使用并作好适当的预防措施。这些化合物与硼的三烷基物和三芳基物不同, 它们常常是二聚的, 然而对于支链烷基物如 Pr^i , Bu^i 和 Me_3CCH_2 来说, 此种倾向不太突出。 Al_2Me_6 (熔点 15°C , 沸点 126°C) 具有如下所示的甲基桥结构, 在 Al_2Ph_6 (熔点 225°C) 中也发现有同样的二聚结构。

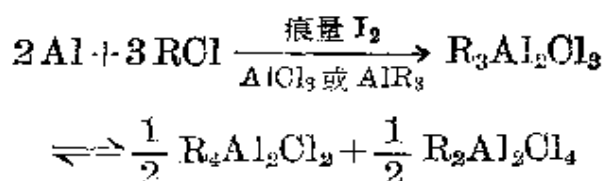


在每种结构中, $\text{Al}-\text{O}_\mu$ 约比 $\text{Al}-\text{O}_t$ 长 10% (参看 Al_2X_6 § 7.3.2; B_2H_6 § 6.4.2)。 Al_2Me_6 离解为单体的焓变是 $84\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 Al_2Et_6 (熔点 -53°C) 和 Al_2Pr_6^i (熔点 -107°C) 在室温下也是二聚体。

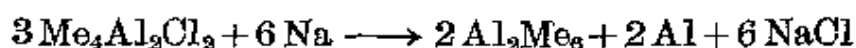
正像 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 及有关化合物 (§ 7.3.1) 那样, Al_2Me_6 的溶液在室温下仅有一个 nmr 质子信号, 这是由于桥甲基和端甲基的迅速交换; -75°C 时, 这个过程就减缓到足以能够分辨观察到的共振信号。

Al_2Me_6 可借 HgMe_2 与 Al 在约 90°C 反应以实验室规模制备。类似地, Al_2Ph_6 可在沸腾的甲苯中用 HgPh_2 制备或用 LiPh 与 Al_2Cl_6 的反应制备。工业规模(千吨)时, 将 Al 用 RX 烷基化或烯烃加 H_2 。用第一个方法在平衡时得到倍半氯化物 $\text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}_6$ 。

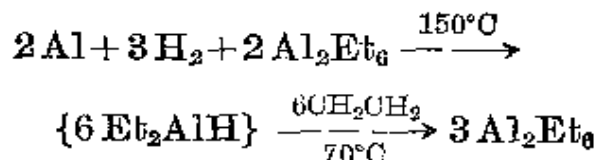
及其歧化产物①。



加 NaCl 可生成配合物 (2NaAlCl₃R) 以去掉 R₂Al₂Cl₄, 使 R₄Al₂Cl₂ 能从混合物中蒸馏出来。它与 Na 反应产生三烷基化物, 如:

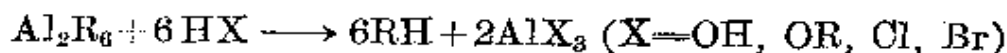


更高级的三烷基化物易于通过烯烃路线 (K. Ziegler 等, 1960 年) 以工业规模制备, 在预先制备的 AlR₃ 存在下, 将 H₂ 加到 Al 上得到二烷基铝氢化物, 然后容易地加合到烯烃上:



类似地, Al, H₂ 和 Me₂C=CH₂ 在 100°C, 20.3 MPa 下反应, 可一步得到 AlBu₃¹, 但需要一开始就有小量的这种化合物存在。因为在这种条件下, Al 在烷基化之前不会直接与 H₂ 反应形成 AlH₃。用烯交换反应可使 AlBu₃¹ 转化为许多其它三烷基化物。AlBu₃¹ 也可在室温下于己烷中用金属钾还原成新奇的棕色化合物 K₃Al₂Bu₆¹ (熔点 40°C)。这是值得注意的, 因为它提供了一个罕见的在反磁性阴离子 [Bu₃AlAlBu₃]²⁻ 中存在 Al—Al 键的例子²⁵。

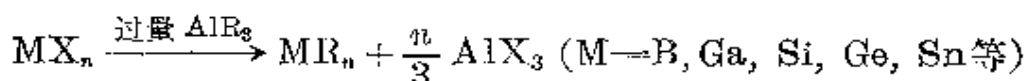
Al₂R₆ (或 AlR₃) 易于和配位体反应形成加合物 LAlR₃; 和质子试剂反应释放烷烃。



① EtI 与 Al 金属反应给出倍半碘化物“Et₃Al₂I₃”, 是首次报道的关于有机铝化合物的制备。注意此点是有意义的。(W. Hallwachs 和 A. Schafarik, 1859)

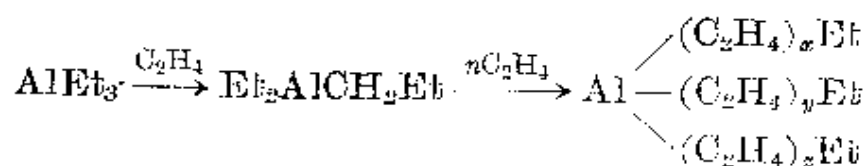
²⁵ H. Hoberg and S. Krause, Dipotassium hexaisobutyldialuminate, a complex containing an Al—Al bond, *Angew. Chem., Int. Ed. (Engl.)* **17**, 949~50 (1979).

和电正性比 Al 小的元素卤化物或烷氧化物反应, 提供了一种得到其它有机金属化合物的有用途径:

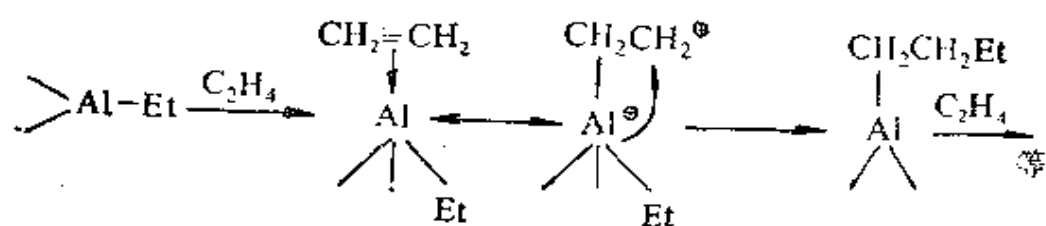


有机铝化合物的重要性主要在于 K. Ziegler 关于烯烃插入反应的关键性发现²⁶, 在过去 20~25 年中, 工业发展的很大比例是以这些反应为基础的。两个主要过程必须区分开: 1) 合成非支链长链伯醇和烯 (K. Ziegler 等, 1955 年) 的“生长反应”; 2) 存在有机金属混合催化剂时乙烯和丙烯的低压聚合 (1955 年), 为此 K. Ziegler (德) 和 G. Natta (意) 共同获得了 1963 年的诺贝尔化学奖。

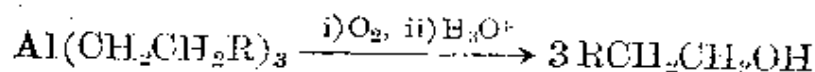
在第一个过程中, 烯烃于 150°C, 10.1 MPa 下插入到单体 AlR₃ 的 Al—C 键中得到长链衍生物, 其组成可大致通过温度、压力和接触时间控制:



人们认为此反应是通过烯烃分子对 Al 的重复 η^2 -配位而发生的, 随后从 Al 上将一个烷基迁移到烯烃碳原子上:



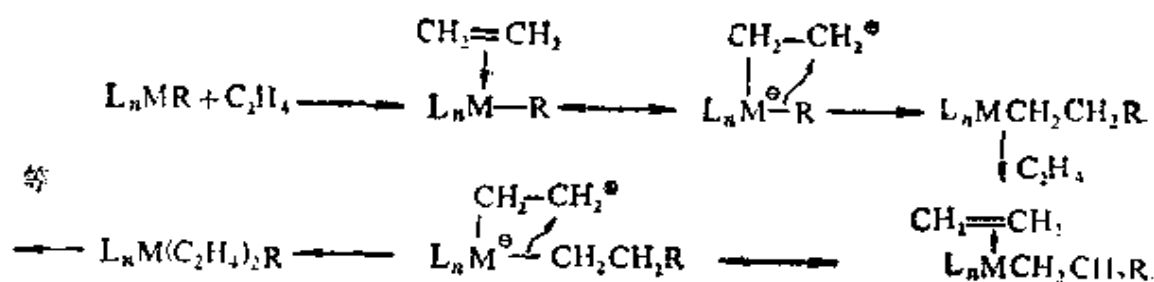
典型的是, 14~20 个 C 原子的长链能以这种方式工业合成, 然后转化成非支链脂肪醇, 用于合成能生物降解的洗涤剂。



²⁶ K. Ziegler, A forty years, stroll through the realms of organometallic chemistry, *Adv. Organometallic Chim.* **8**, 1~17 (1968).

或者,热解产生端梢烯烃 $RCH_2=CH_2$ 。

更为重要的是乙烯和其它烯烃的立体规则聚合,能得到高密度聚乙烯(“polythene”)和其它塑料。借 $TiCl_4$ 和 Al_2Et_6 在庚烷中混合可制得一种典型的 Ziegler-Natta 催化剂:它部分还原为 Ti^{III} 并且发生烷基的迁移,形成一种棕色悬浮物,甚至在室温和大气压下也迅速吸附乙烯并使之聚合。典型的工业条件是 $50\sim 150^\circ C$ 和 $1MPa$ 。在这种催化剂表面产生的聚乙烯有 $85\sim 95\%$ 为晶体,密度为 $0.95\sim 0.98g\cdot cm^{-3}$ (比较低密度聚合物 $0.92g\cdot cm^{-3}$); 产品更坚固,强度更大,具有更高的阻止气体和液体穿透的能力,并有较高的软化点($140\sim 150^\circ C$)。聚乙烯以兆吨量生产,主要用于制备包装薄膜或作为模具、容器和瓶子;电绝缘体也是一种主要用途。立体规则(等规结构)聚丙烯和许多乙烯共聚物也在生产。已有大量工作去尝试阐明催化剂的化学性质和它们的作用机理。尽管各个体系中的有效活性点的细节可能不同,但现在一般同意最初聚合是由乙烯对部分烷基化的低价过渡金属原子(如 Ti^{III})的 η^2 配位引发,随后受攻击的烷基从过渡金属上迁移到碳上(另一个可供选择的建议涉及由 α -氢转移产生金属-卡宾质点²⁷)。



乙烯或丙烯对 Ti^{III} 的配位使 C—O 键极化,并使得烷基和其成键

²⁷ M. L. H. Green, Studies on the synthesis, mechanism, and reactivity of some organo-molybdenum and-tungsten compounds, *Pure Appl. Chem.* **50**, 27~35(1978).

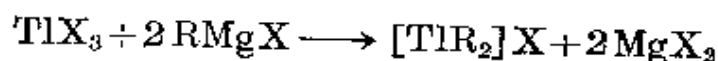
电子对易于迁移。这是作为协同过程发生的, 并将 η^2 -烯转变成 σ -键合烷基。只要催化剂中有 5 克的 Ti 就可得到 1 吨之多的聚丙烯。

Ga, In, Tl 的有机金属化合物比 Al 的类似化合物研究得要少。三烷基物不发生二聚, 并且一般随着 M 原子量升高, 有热稳定性降低的倾向。还有一个倾向是按顺序 $Al > Ga \approx In > Tl$, M—C 键的化学反应性一般降低, R_2MX 型化合物尤其值得注意; 实际上, Tl 给出在空气中稳定的不水解的 $[TlR_2]X$ 离子型衍生物, 其中 X = 卤素, CN, NO_3 , $\frac{1}{2}SO_4$, 等等。例如, 离子 $[TlMe_2]^+$ 在水溶液中稳定, 并与其等电子体 $HgMe_2$ 和 $[PbMe_2]^{2+}$ 一样是线型的。

GaR_3 可借 Ga 和 HgR_2 烷基化制备, 或由 $RMgBr$ 或 AlR_3 在 $GaCl_3$ 上作用制备。它们是低熔点的、流动的、可燃的液体。相应的 In 和 Tl 化合物类似, 但倾向于具有高些的熔沸点, 如

化合物	$GaMe_3$	$InMe_3$	$TlMe_3$	$GaEt_3$	$InEt_3$	$TlEt_3$
熔点/ $^{\circ}C$	-16	88.4	38.5	-82	—	-63
沸点/ $^{\circ}C$	56	136	147(外推值)	143	84/1.6kPa	192(外推值)

三苯基类似物在溶液中也是呈单体存在, 但在晶体中由于弱的分子间 $M \cdots C$ 相互作用而倾向于结合成链状结构: $GaPh_3$ 熔点 $166^{\circ}C$; $InPh_3$ 熔点 $208^{\circ}C$; $TlPh_3$ 熔点 $170^{\circ}C$ 。对于 Ga 和 In 化合物, 原来的 M—C 键可被 HX , X_2 或 MX_3 断开得到活泼的卤桥二聚体 (R_2MX_2)。这与上面提到的 Tl 的非反应性离子化合物不同, 该种化合物可借合适的 Grignard 反应制备:



少数 Tl^I 的有机金属化合物也是已知的。例如当 $TlOH$ 水溶液与环戊二烯一起摇动时, TlC_5H_5 作为一种在空气中稳定的黄色

晶体而被沉淀出来。在气态中, $\text{Tl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ 具有 C_{5v} 对称性(图 7.20), 而在晶态中, 存在同等间隔交替的 C_5H_5 环和 Tl 原子形成的之字形链。

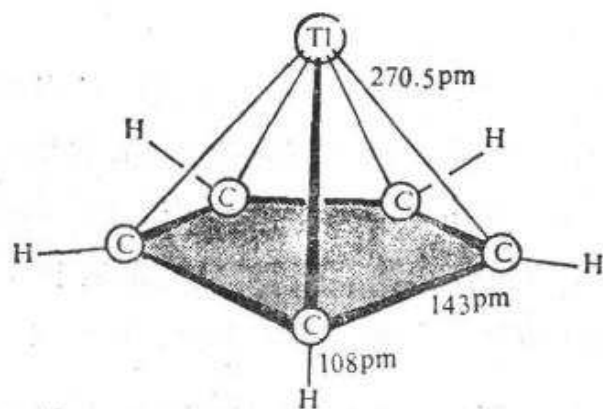


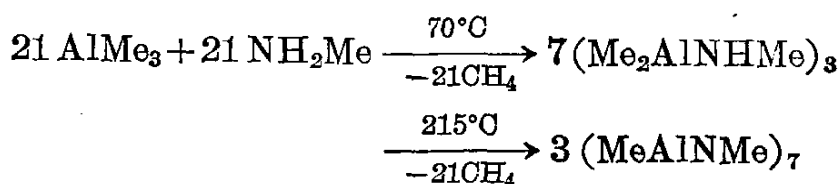
图 7.20 由微波光谱揭示的 $\text{Tl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ 在气相中的 C_{5v} 结构

[Tl 原子在环平面上方 241 pm 处。In ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) 类似, In—C 262 pm (气相电子衍射); In 原子在环平面上方 231 pm。在晶体中此距离增加到 319 pm。]

的之字形链。In ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) 的稳定性弱些, 但每个相态都与 Tl 化合物具有同样的结构。它最好用 LiC_5H_5 和 Et_2O 中的 InCl 浆液置换制备^{27a}。其成键可以用 MO 项描述 (§ 8.9.5)。

最后, 应把注意力引到一个值得注意的范围, 即含有各种顺序 Al—N 键的杂环和簇状有机金属

化合物上²⁸ (参看 BN 化合物 § 6.9)。例如, 加合物 $[\text{AlMe}_3(\text{NH}_2\text{Me})]$ 在 70°C 分解, 失去一个甲烷得到环状胺基三聚物, 顺式和反式 $[\text{Me}_2\text{AlNHMe}]_3$ (结构 2 和 3), 在 215°C 给出寡聚亚胺簇化合物 $(\text{MeAlNMe})_7$ (结构 6) 和 $(\text{MeAlNMe})_8$ (结构 7), 例如,

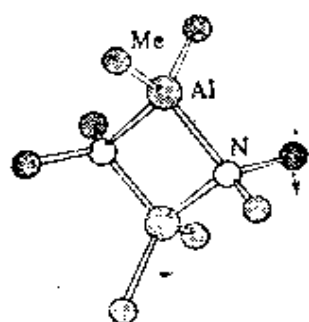


类似的反应导致其它寡聚物, 取决于 R 基的大小和反应的条件, 如生成环 $(\text{Me}_2\text{AlNMe}_2)_2$ (结构 1) 和亚胺簇 $(\text{PhAlNPh})_4$,

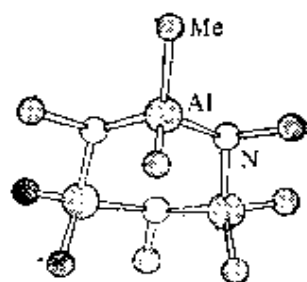
^{27a} C. Peppe, D. G. Tuck and L. Victoriani, A simple synthesis of cyclopentadienylindium(I), *JCS Dalton*, 1981, 2592.

²⁸ S. Amirkhalili, P. B. Hitchcock, and J. D. Smith, Complexes of organo-aluminium compounds. Part 10, *JCS Dalton*, 1979, 1206~12; and references 1~9 therein

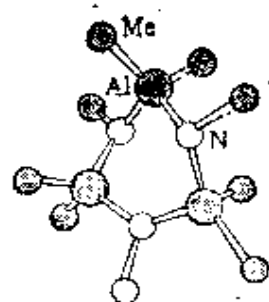
$(\text{HAlNPr}^i)_4$ 或 8 , $(\text{HAlNPr}^n)_6$ 或 8 , $(\text{HAlNBu}^i)_4$ 和 $(\text{MeAlNPr}^i)_4$ 或 8 (见结构 4, 5, 7)。胺基-亚胺化合物也已从反应中分离出来, 如 $[(\text{Me}_2\text{AlNHMe})_2(\text{MeAlNMe})_6]$ (结构 8)。所有的结构式都是由不同数目的 4 员和 6 员 AlN 杂环耦合而成的。



(1) $(\text{Me}_2\text{AlNMe})_2$



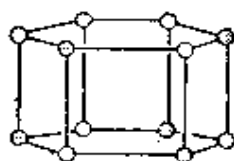
(2) *cis*-(Me_2AlNHMe)₂



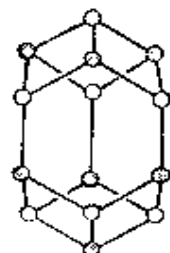
(3) *trans*-(Me_2AlNHMe)₂



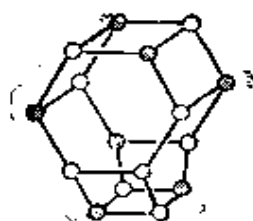
(4) $(\text{MeAlNPr})_4$



(5) $(\text{HAlNPr})_6$



(6) $(\text{MeAlNMe})_7$



(7) $(\text{MeAlNMe})_8$



(8) $[(\text{Me}_2\text{AlNHMe})_2(\text{MeAlNMe})_6]$

一些类似的镓化合物也是已知的, 如 $[(\text{Me}_2\text{GaNHMe})_2(\text{MeGaNHMe})_6]$ (结构 8)²⁸。

第 8 章

碳

8.1 导 论

毫无疑问, 只用一章或仅用一本书来充分地讨论碳的化学是完全不可能的。故本章将大量地略去习惯上认为属于有机化学领域的内容, 只保留能阐明该元素一般化学的内容, 而有机金属化学领域是包括在内的, 在过去 25 年中, 它已成为本学科最迅速发展的领域之一, 使我们在对分子化合物的结构、成键和反应性的了解上取得了较为重要的进展。实际上, 从有机金属化学得出的公认概念强调: 在学科的不同分支间竖立太严格的屏障是危险的, 将该领域作为有机和无机化学之间的分界线是最武断最无益的。本章给出碳及其化合物化学的一般描述, 具体有机金属体系的更详细讨论将放在各个元素的叙述中; 关于族的变化趋势以及 IV 族元素 C, Si, Ge, Sn, Pb 的比较化学将推后到第 10 章讨论。

碳在史前就被认为是一种物质(炭、烟灰), 而将其作为一种元素来承认却晚得多, 是 18 世纪几个实验的结论¹。18 世纪末期, 人们了解到金刚石和石墨是碳的不同形式, 当时已能清楚地描述碳、碳酸、二氧化碳、植物中的光合作用和动物呼吸之间的关系(见专栏)。合成有机化学的最高潮始于 19 世纪 30 年代, 并随着该世纪 50 年代化合价概念的提出发展了各种各样的结构理论。这个领

¹ M. E. Weeks, *Discovery of the Elements*, Chaps. 1 and 2, pp. 58~89. J. Chem. Educ. Publ., 1956.

域中杰出的成就是: F. A. Kekulé 运用有机化合物结构式和苯环概念, L. Pasteur 有关光活性的工作, 以及四面体碳的概念(J. H. van't Hoff 和 J. A. Le Bel)。L. Mond 和他的小组于 1889~1891 年首次制备出金属羰合物 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 并测定了这两个化合物的性质, 这一工作开辟了金属羰基簇化合物的广阔领域, 起着至关重要的作用。更广泛的是有机金属化学领域。它在二茂铁的“夹心式”结构(G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. O. Whiting, 和 R. B. Woodward, 1952) 和乙烯配合物的“ π 键结构”(M. J. S. Dewar 1951, J. Chatt, 和 L. A. Duncanson, 1953) 等创新论文发表以后迅速发展起来。当认识到碳在许多化合物中能以 5-配位(Al_2Me_6 , § 7.3.6), 6-配位($\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, § 6.5), 或者, 甚至 7-配位(Li_4Me_4 , 图 4.14) 存在时, 经典共价键理论的不利影响终被克服。图 8.26 所示为一个以 8-配位碳原子为特征的化合物。与合成化学以及成键理论的发展相平行的, 是在技术上和仪器上已有了重要的进步, 其中最重要的是用 ^{14}C 放射性推测年代的技术(W. F. Libby, 1949); 20 世纪 70 年代初期 ^{13}C nmr 仪器的商业使用; 以及人造金刚石的工业化生产(通用电气公司, 1955)。

碳和二氧化碳的早期历史

—	碳在史前被称为一种物质(炭、烟灰), 直到 18 世纪下半叶才被承认是一种元素。
BC	从烟灰中制得“印第安墨水”, 用于在草纸上记录最古老的埃及象形文字。
AD1273	在伦敦, 法令禁止使用煤, 因其对健康有损害——在不列颠减少烟雾污染的最早尝试。
~1564	伊丽莎白女王统治时期, 用坎伯兰 (Cumberland) 石墨初次制造商品铅笔。
1752/4	CO_2 (“固定空气”), 由 J. Black (24~26 岁) 制备出来, 除空气

- 外它是第一个被描述了特点的气体: (i) 加热时白垩失重并放出 CO_2 (来源于质量分析); (ii) 酸对碳酸盐作用释放 CO_2 。
- 1757 J. Black 证明 CO_2 产生于植物发酵、木炭燃烧和动物(人类)呼吸; 能使石灰水变浑。
- 1771 J. Priestley 确定绿色植物生长时消耗 CO_2 并“净化空气”, 他后来证明这种“净化”是由于新的气体 O_2 的生成。
- 1779 J. Ingenhousz 阐明光合作用的要素: 绿色植物在日光下消耗 CO_2 并释放 O_2 ; 在黑暗中却释放 CO_2 。
- 1789 “碳”(法 *carbone*) 这个词是 A. L. Lavoisier 从拉丁语 *carbo* 炭中造出的。名称“石墨”是 A. G. Werner 和 D. L. G. Harsten 于同一年提出的: 来自希腊语 *γραφειν* (*graphein*) “写字”。名称“金刚石”也许是希腊语 *διαφανης* (*diaphanes*), “透明的”和 *αδαμας* (*adamas*), “百折不挠的”或“无敌的”这两个词的混合物, 意在突出该物质极其坚硬。
- 1796 S. Tennant 证明金刚石为碳的一种形式, 他将其燃烧并称了产生的 CO_2 的质量; C. W. Scheele 早已证明石墨是碳 (1779); 人们认为在铁转变成钢的过程中碳是必不可少的, (18 世纪后期 R. -A. -F de Réaumur 和其他人)。
- 1805 Humphry Davy 证明碳粒子是火焰的发光源(灯黑)。

8.2 碳 元 素

8.2.1 地球上丰度及分布

碳既以游离元素存在(石墨、金刚石), 又以化合物形式存在(主要为 Ca, Mg 以及其它电正性元素的碳酸盐)。它还以 CO_2 形式存在, 是大气中小量的但极重要的组分。预计碳在地壳岩石中的总丰度变化范围相当大, 但典型的数值可取 180 ppm; 按丰度顺序, 这个元素位于第 17 位, 在 Ba, Sr, S 之后, Zr, V, Cl, Cr 之前。

碳化学上著名的事件

- 1807 J. J. Berzelius 根据化合物起源于生命物质或是无生命物质, 将其分类为“有机”或是“无机”。
- 1825~1827 W. C. Zeise 制备出 $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ 以及有关化合物。虽然在当时对此化合物的结构并不了解, 但后来证明这是第一批有机金属化合物。
- 1828 F. Wöhler (28 岁) 对 Berzelius 的最重要理论提出异议, 他用 $NH_4(OCN)$ 合成了尿素 $(NH_2)_2CO$ 。
- 1830+ 合成有机化学兴起。
- 1848 L. Pasteur (26 岁) 开始研究酒石酸钠铵的光学活性。
- 1849 E. Frankland (24 岁) 制出第一批金属烷基化物, 如 $ZnEt_2$; 他也第一次提出了化合价理论。
- 1858 F. A. Kekulé 的有机化合物结构式; 苯的环状结构 (1865)。
- 1874 J. H. Van't Hoff (23 岁) 和 J. A. LeBel 各自独立地提出四面体的 4-配位碳。
- 1890 L. Mond 等人首次发表有关金属羰合物 $[Ni(CO)_4]$ 的工作。
- 1891 E. G. Acheson 制造金刚砂, SiC 。
- 1900 V. Grignard 关于合成 $RMgX$ 的第一篇文献。获诺贝尔奖 (1912)。
- 1924 固体 CO_2 作为冷冻剂进入商业界。
- 1926 制备 C_6K ——第一个烷基金属-石墨间隙化合物。
- 1929 A. S. King 和 R. T. Birge 在 C_2 , CO 和 CN 的光谱带中发现了 C 的同位素 (^{12}C 和 ^{13}C) (预先未经质谱检出)。
- 1932 用 $FeCl_3$ 制得第一个金属卤化物-石墨间隙化合物。
- 1936 W. E. Burcham 和 M. Goldhaber 确定了 ^{14}N 的一种 (n, p) 反应产物是放射性的 $^{14}C^*$ 。
- 1940 S. Ruben 和 M. D. Kamen 合成了化学上有意义量的 ^{14}C 。
- 1947~1949 W. F. Libby 确立 ^{14}C 测定年代的概念与可行性 (获 1960 年诺贝尔奖)。
- 1952 二茂铁结构得到阐明; 有机金属化学开始发展; E. O. Fischer 和 G. Wilkinson 于 1973 年共同获得诺贝尔奖。
- 1953 瑞典 ASEA 首次确证人造金刚石的生产, 1955 年美国通用电

气公司达到商品化生产。

- 1955 K. Ziegler 和 G. Natta 用经过改进的催化剂进行乙烯和丙烯的立体规则聚合(1963年获诺贝尔奖)。
- 1956 H. C. Longuet-Higgins 和 L. E. Orgel 预测了环丁二烯-过渡金属配合物,而这类化合物在三年以后才被首次合成。
- 1960 首次承认 π -丙烯基金属配合物。
- 1961 化学家和物理学家都采用 $^{12}\text{C}=12$ 作为统一的原子量标准。
- 1964 W. N. Lipscomb 和其他人一起确定在各种各样的碳硼烷中存在 6-配位碳(1976年获诺贝尔奖)。
- 1966 在 G. Wilkinson 实验室首次制备出 CS_2 配合物,例如 $[\text{Pt}(\text{CS}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$ 。
- 1971 继 P. C. Lauterbur 和 C. H. Holm 于 1957 年首次观察到 ^{13}C nmr 信号后, ^{13}C 傅里叶转换 nmr 进入商业化使用。
- 1976 V. G. Albano, P. Chini 等人确定在 $[\text{Co}_8\text{C}(\text{CO})_{18}]^{2-}$ 中存在 8-配位碳(自从 1948 年了解到 C 在反型萤石 Be_2C 中的立方体配位后)。

石墨广泛分布于全世界,然而大多数几乎没有经济价值³。大量的晶体或“薄片”存在于变性的沉积硅酸盐岩石中,如石英、云母、片岩和片麻岩;晶体大小从不足一毫米直到 6 mm 左右(平均~4 mm)。它沉积为扁豆状矿体,可达 30 m 厚,横越田野,绵延数公里。平均碳含量 25%,但高的可达 60%(马尔加什 Malagasy)。选矿是利用 HF 和 HCl 处理后进行浮选,再在真空中加热到 1500°C 。微晶石墨(有时称为“无定形体”)存在于富碳的变性沉淀中,某些墨西哥的沉积物含有高达 95% 的 C。过去 15 年中石墨的世界产量基本保持不变,1975 年是 440 千吨(见专栏)。

石墨的生产和用途⁴

世界上缺乏天然石墨,在北美和欧洲尤其突出,于是其价格急剧上升,

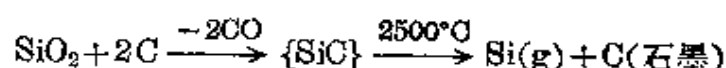
³ C. L. Mantell, *Carbon and Graphite Handbook*, Interscience, New York, 1968, 538 pp.

依结晶类型在 200~1600 美元/吨(1973 年)的范围内变化。“无定型”石墨每吨~30 美元。年世界产量 1975 年为 440 千吨,分布如下:

	苏联	北朝鲜	墨西哥	南朝鲜	中国	奥地利	印度	马尔加什
千吨	90	77	61	47	50	30.6	18.9	17.8
	德意志联邦共和国		挪威	斯里兰卡	其它			
千吨	16.3		10.0	10.4	11.0			

美国每年消耗 8.6 万吨天然石墨,其中 7.5 万吨靠进口。另外再制造 29.3 万吨人工石墨。天然石墨用于炼钢(33%)、铸造(18%)、耐熔物质(17%)、坩埚、曲颈瓶、喷口等(8%)、润滑剂(5.8%)、闸衬(2.8%)、碳产品(1.8%)、铅笔(1.6%)以及杂项(12%)。

A. G. Acheson 于 1896 年首次大规模制造人工石墨,其过程是将焦炭与氧化硅一起加热到约 2500°C 持续 25~35 h。



目前在美国人工石墨以每年 325 千吨的规模制造(1977),主要用作电极(65%)、坩埚和容器(6%),以及各种各样的非机制模型(6%);特殊用途包括发动机电刷和接触器、纤维和擦布(图版 8.1),以及各种耐熔物质。超高纯石墨也在大规模制造,用于核反应中的中子减速剂。从高纯石墨上生长出来的碳晶须正日益增多地用于高强度组分中。晶须借 3600°C, 9.1 MPa 的 Ar 气氛中碳电弧触发而制得,最长约 50 mm,平均直径 5 μm。

金刚石出自古代火山的筒状火成砾岩(火山筒),它嵌在一种比较柔软的、暗色的碱性岩石中,称为“蓝土”或“含钻石火成岩”,1870 年在南非的基姆伯利(Kimberly)城,首次发现这样的火山筒³。随着地质年代的变迁,借火山筒的风化腐蚀在冲刷砂砾中和海滩上,也能找到金刚石。形成金刚石结晶的原始模式现在仍然是积极研究的课题。典型的含钻石火山筒中金刚石的含量极低,数量级为 500 万分之一,矿物必须用粉碎、淘洗这类机械方法分离并使其从涂有油脂的皮带上通过,金刚石会粘在上面。这在某种程

³ E. Bruton, *Diamonds*. NAG Press, London, 1970, 372 pp.

度上说明了宝石级金刚石价格极高的原因。1974年,粗糙的或未经琢磨的样品每克约850美元,差不多是片状石墨价格的100万倍。在过去几年中,正如专栏指明的,世界生产的模式已发生显著变化。

三种其它形式的碳被大规模制造并广泛用于工业:它们是焦炭、碳黑和活性炭。专栏中扼要地讨论了这些不纯碳的产量和用途。

天然金刚石的产量和用途⁴

宝石金刚石在东方国家被视为珍宝达2000多年,近代才被传入欧洲并得到承认。在1729年巴西发现金刚石以前,唯一的来源是印度和婆罗洲。南非于1867年在淤积的沉淀物中发现金刚石,1870年首次鉴定了含钻石火山筒,其结果令人注目。图版8.2示出了一个典型的火山筒。本世纪前半叶在非洲有另外一些有经济价值的发现:1907年在刚果、1908年在纳米比亚、1913年在中非共和国、1913年在坦桑尼亚(在那里继巨大的威廉森<Williamson>火山筒发现之后开始了大规模的生产——此火山筒在世界上仍属最大,覆盖面积为1.4 km²)、1916年在安哥拉、1920年在加纳以及本世纪30年代几内亚、塞拉利昂、利比亚和象牙海岸都找到了金刚石。在50年代,世界金刚石产量的99%来自非洲,但后来苏联开始成为主要生产国,这是继1948年西伯利亚淤积金刚石发现和同年在雅库特第一个含钻石火成岩型火山筒发现之后^①。10年中在乌拉尔河东4000 km的维利伊(Vilyui)河的巨大盆地上探测出来20多个火山筒。西伯利亚被确定为宝石级金刚石和工业金刚石的主要产地。然而对在西伯利亚条件下进行全年生产却提出了严峻的开发问题,现在生产由在近斯维拉斯卡(Sverdlovsk)的拉乌尔山脉的新发现补充。1978年以来在澳大利亚西北也进而发现了含钻石火成岩火山筒。

⁴ Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edn., Interscience. New York, 1978, Vol. 4: Carbon and artificial graphite, pp. 556~631; Carbon black, pp. 631~66; Diamond, natural and synthetic, pp. 666~89; Natural graphite, pp. 689~709.

^① 继 von Humboldt' 关于“金刚石会在俄国发现”的预言之后,继过一个多世纪以来,现已了解到有较小的沉积物。

1974 年世界最大的金刚石生产国如表中所示:

1974 年金刚石产量 (兆克拉^(a))

	世界	扎伊尔	苏联	南非	博茨瓦纳	加纳
宝石级	12.52	1.10	1.05	3.44	0.41	0.26
工业级	31.57	11.90	7.85	4.07	2.31	2.32
总 量	44.09	13.00	9.90	7.51	2.72	2.58
	安哥拉	塞拉利昂	纳米比亚			
宝石级	1.60	0.67	1.49			
工业级	0.50	1.00	0.08			
总 量	2.10	1.67	1.57			

(a) 金刚石的质量通常以克拉表示: 1 克拉=0.200 g, 因此以 5 除即可将兆克拉转换为吨。注意这个单位与用以表示黄金成色的单位“开”不同 (§ 28.2.2) ①。

可以看到南非仍是宝石级金刚石的最大生产国, 其产量超过了扎伊尔与苏联的总和。金刚石是所有矿物中最硬和最不易腐蚀的, 这些特点再结合其耀眼的光泽, 使其晶莹透明并具有高的折射指数, 成为最珍贵的宝石。然而大多数天然金刚石 (以及所有人工的、高压金刚石) 是“工业级”而非宝石级的。金刚石主要用作磨料及切屑、钻、研和抛光用的粉料。

迄今为止发现的最大天然金刚石是卡里楠 (Cullinan) (1905 年 1 月 25 日); 重 3106 克拉 (621.2g), 约 $10 \times 6.5 \times 5 \text{ cm}^3$ 。其它著名的金刚石都在 100~800 克拉范围内。不过, 质量超过 50g 的样品已极少遇到, 最大的人工金刚石约为 1 克拉。目前生产小的人工工业级金刚石的造价与开采金刚石的价格差不多, 但对于宝石级金刚石, 开采的仍比制造的便宜。

焦炭、碳黑和活性炭的生产和使用⁴

煤经过高温碳化产生的冶金焦炭是一种石墨化程度很高的碳, 其大多数 (93%) 用于高炉炼钢 (§ 25.2.2)。1974 年焦炭世界产量超过 $3.70 \times 10^8 \text{ t}$, 预计主要由大的工业国家控制。碳黑 (烟灰) 是由液体烃或天然气的不完全燃烧制得, 生产规模巨大, 比焦炭产量大一个数量级; 1974 年世界产量 (苏联和

① 译者注: “克拉”和“开”的英文均为 carat.

中国除外) 是 $3.590 \times 10^9 \text{ t}$ (即每天1000万吨!)。碳黑的颗粒极小 ($0.02 \sim 0.30 \mu\text{m}$), 主要(93%)用于橡胶工业以增强和强化橡胶。例如, 每个小汽车轮胎用 3 kg 碳黑, 每个卡车轮胎约 9 kg。另一个主要用途是作为墨水(2.6%)、油漆(0.6%)、纸张(0.1%)和塑料中的颜料。1982 年的价格依质量不同每吨为 500~700 美元。

活性炭——一种高度专业化产品——是以相当小的规模生产的(如 1977 年美国生产 90000 t)。它以具有巨大的表面积而著称, 典型的范围是 $300 \sim 2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。活性炭既可由化学法制备也可由气体活化法制备。化学活化是将含碳物质(锯屑、泥炭等)混合或用能使有机底物氧化和脱水的物质浸渍后加热到 $500 \sim 900^\circ\text{C}$, 例如, 用碱金属氢氧化物、碳酸盐或硫酸盐, 碱土金属氯化物、碳酸盐或硫酸盐, ZnCl_2 , H_2SO_4 或 H_3PO_4 。气相活化是借含碳物质与空气在低温下加热, 或与水蒸汽、 CO_2 或烟道气在高温 ($800 \sim 1000^\circ\text{C}$) 加热活化。

活性炭广泛地在蔗糖工业中作为脱色剂使用, 这占去约 35% 的产品; 有关的应用包括化学制品的纯化和气体(包括空气)污染的净化(25%), 水和废水处理(30%)以及作为催化剂(10%)。著名的催化用途是 Fe^{II} , $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3]^{3-}$ 和 $[\text{N}^{\text{III}}\text{O}_2]^-$ 在水溶液中的空气氧化, 从 CO 和 Cl_2 制造 COCl_2 , 以及从 SO_2 和 Cl_2 生产 SO_2Cl_2 。活性炭的价格(美国 1978 年)依质量不同每公斤为 0.5~1.5 美元。

碳除了以游离元素天然存在外, 还以煤和石油的形式广泛分布, 以及存在于更电正性金属的碳酸盐中(如: IA 族 § 4.3.5, IIA 族 § 5.2.1)。最大量的碳固定在煤、石灰石、白垩、白云石和其它沉积层形式中。也有一些碳由于大量天然过程的结果而处于动态平衡中, 即所谓组成了碳的循环。碳的各式各样的储备和其间的流通过程于图 8.1 中表明, 可从中清楚地看到存在着两个性质不同的循环, 一在陆地上, 一在海洋中, 两者之间借大气建立动力学联系。大气中的 CO_2 (约 6.7×10^{11} 吨) 仅占地壳中碳(约 2×10^{16} 吨)的 0.003%。它在生物圈中迅速循环, 由植物的光合作用而消耗, 再由动植物的呼吸和死亡有机物之分解而产生, 它也由人类的活动而产生, 其中突出的是为获取能量而进行的矿物燃料的燃烧

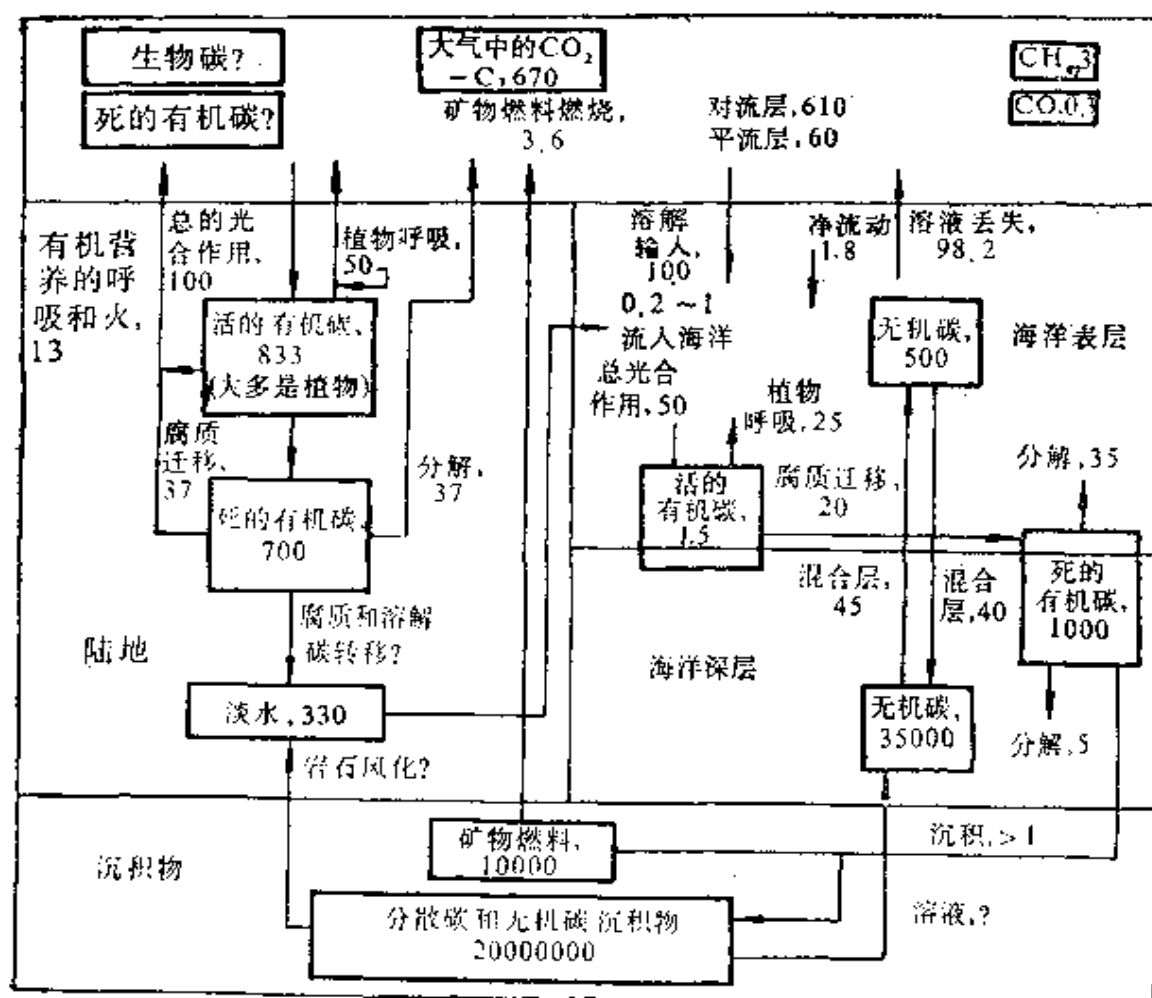


图 8.1 地球上碳循环的图解模式

(问号表示没有恰当的估计值。数字以含碳 10^9 吨为单位,但来源各异的估计值之间有时相差 3 倍甚至更多。此图以 B. Bolin⁵ 的图为基础,并用最新的数据进行了修正⁶。)

和为生产水泥而进行的石灰石煅烧。近年来后两种活动大大增加了,如图 8.2 所示并给出了一些有关的数据。在大气和海洋之间存在着类似规模的交换,CO₂ 在空气中的总存留时间是 10~15 y (由

⁵ B. Bolin, The carbon cycle, *Scientific American*, September 1970, reprinted in *Chemistry in the Environment*, pp. 53~61, W. H. Freeman, San Francisco, 1973.

⁶ SCOPE Report 10 on Environmental Issues, Carbon, pp. 55~58. Wiley, New York, 1977. SCOPE is the Scientific Committee on Problems of the Environment; it reports to ICSU, the International Council of Scientific Unions.

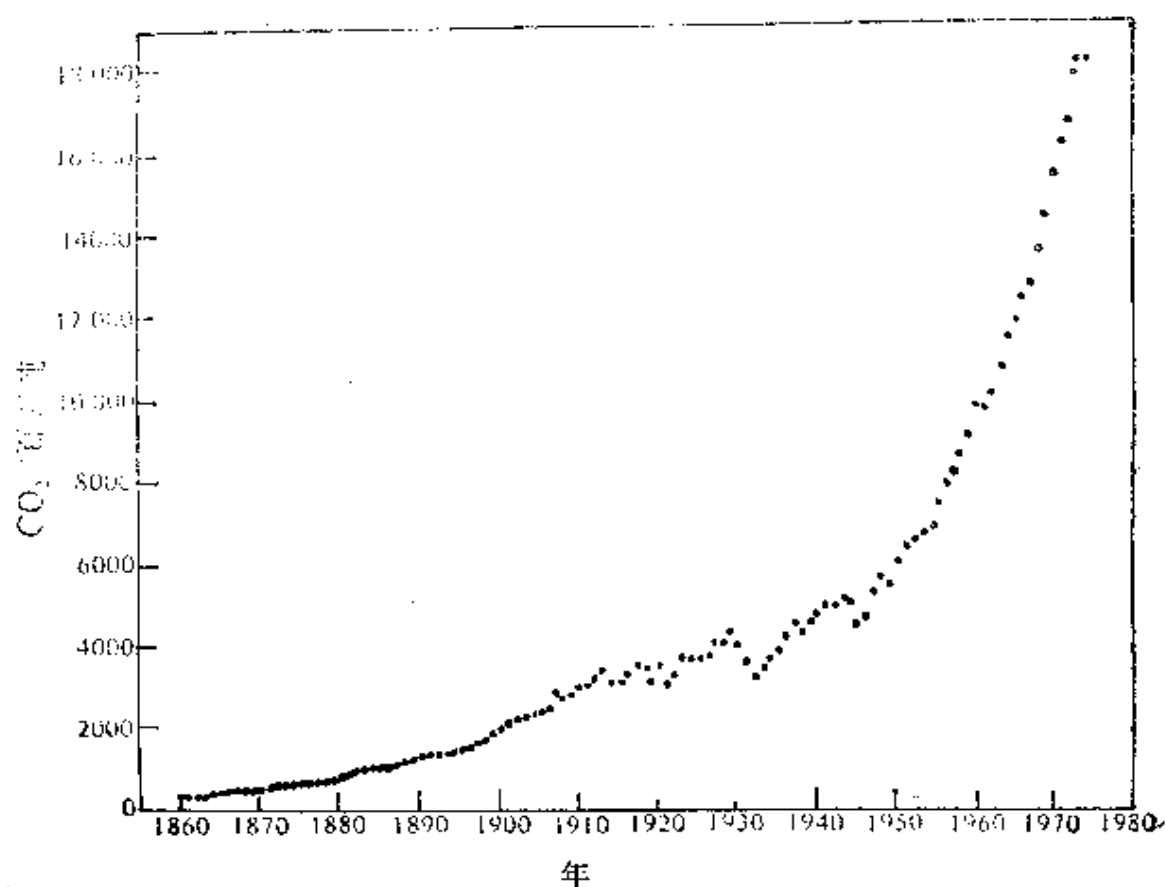
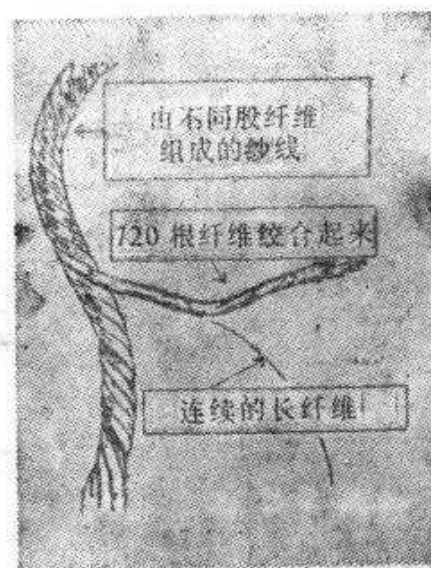
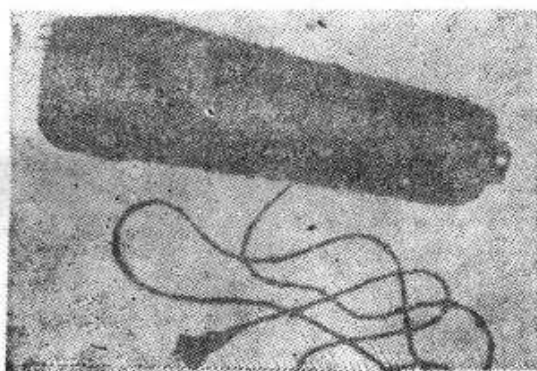


图 8.2 数据来自矿物燃料燃烧和为制水泥而进行的石灰石煅烧中的 CO₂ 年产量⁶

¹⁴C 实验测定)。

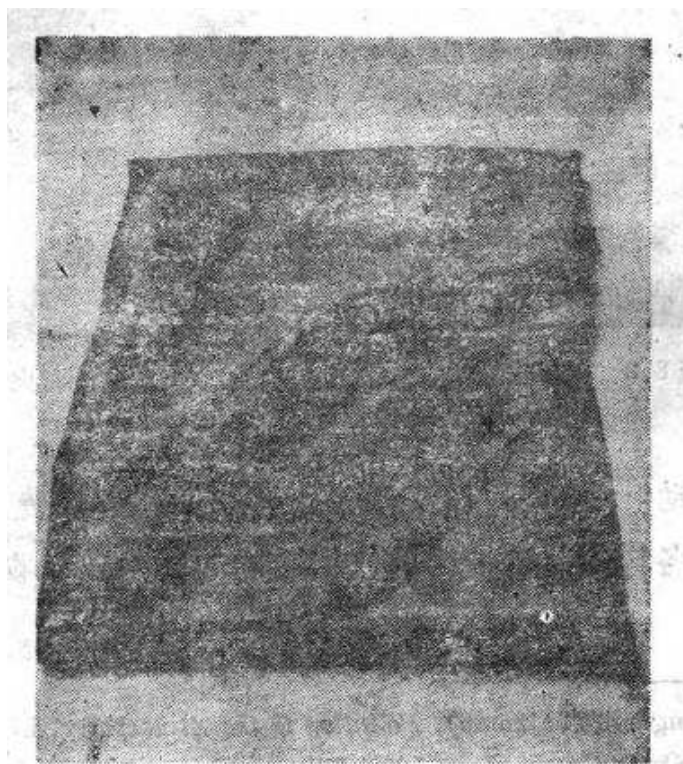
现在有人认为空气中 CO₂ 浓度的增加会使地球暴露于“温室效应”的危险中, 由于 CO₂ 分子的红外吸收使其能够封闭地球上的热辐射, 温度便要升高。对此做出可靠的估计是极其困难的, 尤其这种效应不大时(比由于植物的生长而造成的季节性变化小得多), 而且总的来说, 这种效应会由于其它使平均温度趋于下降的因素而得到改善。一个世纪的净效应不太可能超过 0.1°C, 但即使这样也会对极地冰帽的范围和平均海平面有重大影响, 另外还涉及到: CO₂ 浓度的增加将极大地降低海水表面的 pH, 使 CaCO₃ 溶液的性质改变, 对海洋生物造成潜在的灾难性影响。明智的观点目前还不全信这样的全球性灾祸, 但无疑在近二三十年中碳循环

碳和石墨线

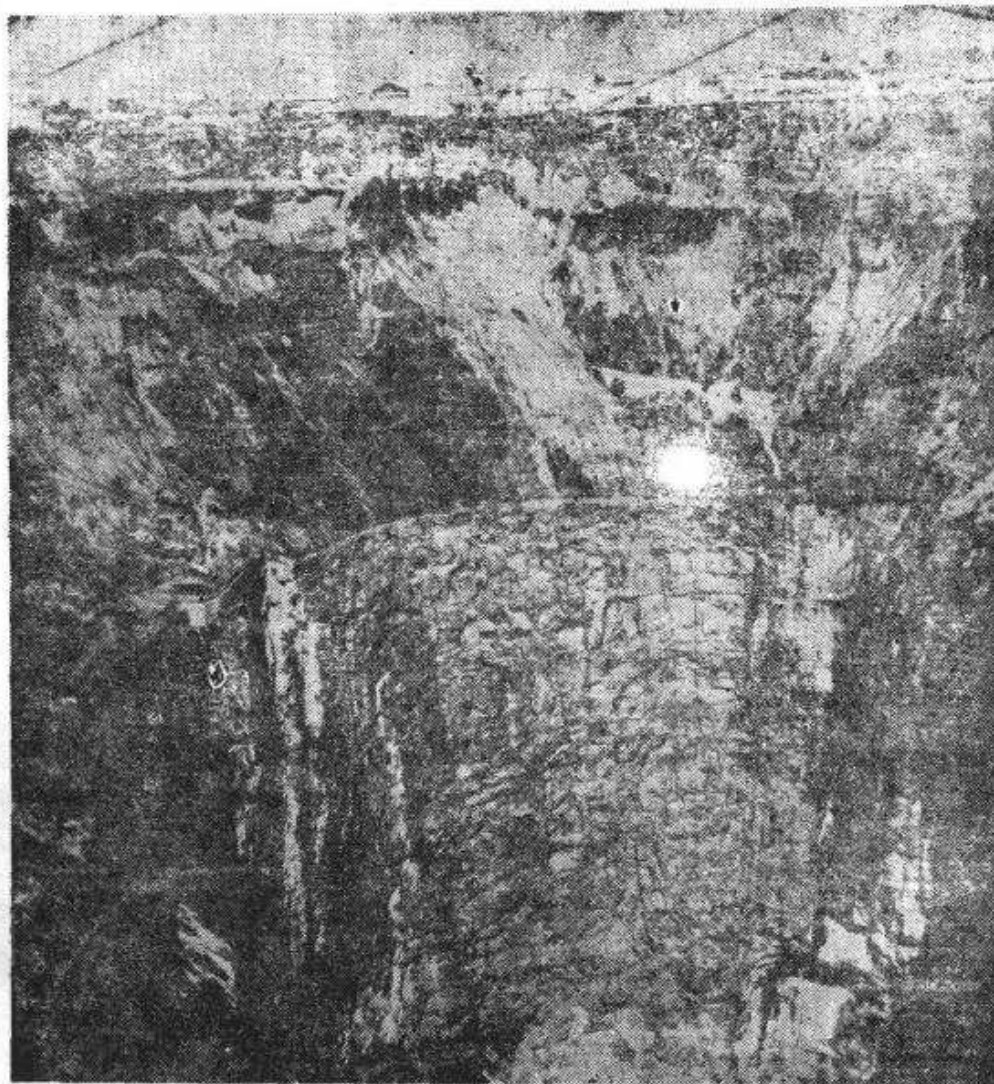


纱线被缠成一磅重(0.454 kg)的线轴。图中所示出的线轴含有1350英尺(411.48 m)、等级为 GY-2-20、纯度为 99.9% 的线，其特点为断裂强度为 40 磅(18.16 kg)。

碳和石墨织品



图版 8.1 碳和石墨产品(摘自 Graphite Products, Courtesy of Carborundum Co.)



图版 8.2 在南非基姆伯利(Kimberley)发掘的金刚石火山筒
(经南非的英美股份有限公司同意转载)

有显著的扰动。 慎重的做法是保持能源、减少浪费、提高效率，同时对各种各样的储碳情况及它们之间的转换速率收集可靠的数据^{6a}。

^{6a} T. M. Sugden (Chairman), *Pollution in the Atmosphere*, Final Report of a Royal Society Study Group, June 1978, The Royal Society, London, 25 pp. See also B. Bolin, E. T. Degens, S. Kempe, and P. Ketner (eds.), *The global carbon cycle*, *SCOPE 13*, Wiley, Chichester 1979, 491 pp.

8.2.2 同素异形体

碳至少能以 6 种晶型存在： α -及 β -石墨、金刚石、六方碳（六角金刚石）、无序碳和碳（VI）。其中， α -（或六角）石墨是常温常压下热力学上最稳定的形式。各种变体或是由于碳原子的配位环境不同，或是晶体中层的堆积次序不同。这些差异对元素的物理性质和化学性质都有着重要的影响。

石墨由碳原子的平面六角形网络组成，如图 8.3 所示。在正常的 α -（或六角）石墨中，一层层以 $\cdots ABAB \cdots$ 顺序排列，隔层碳原

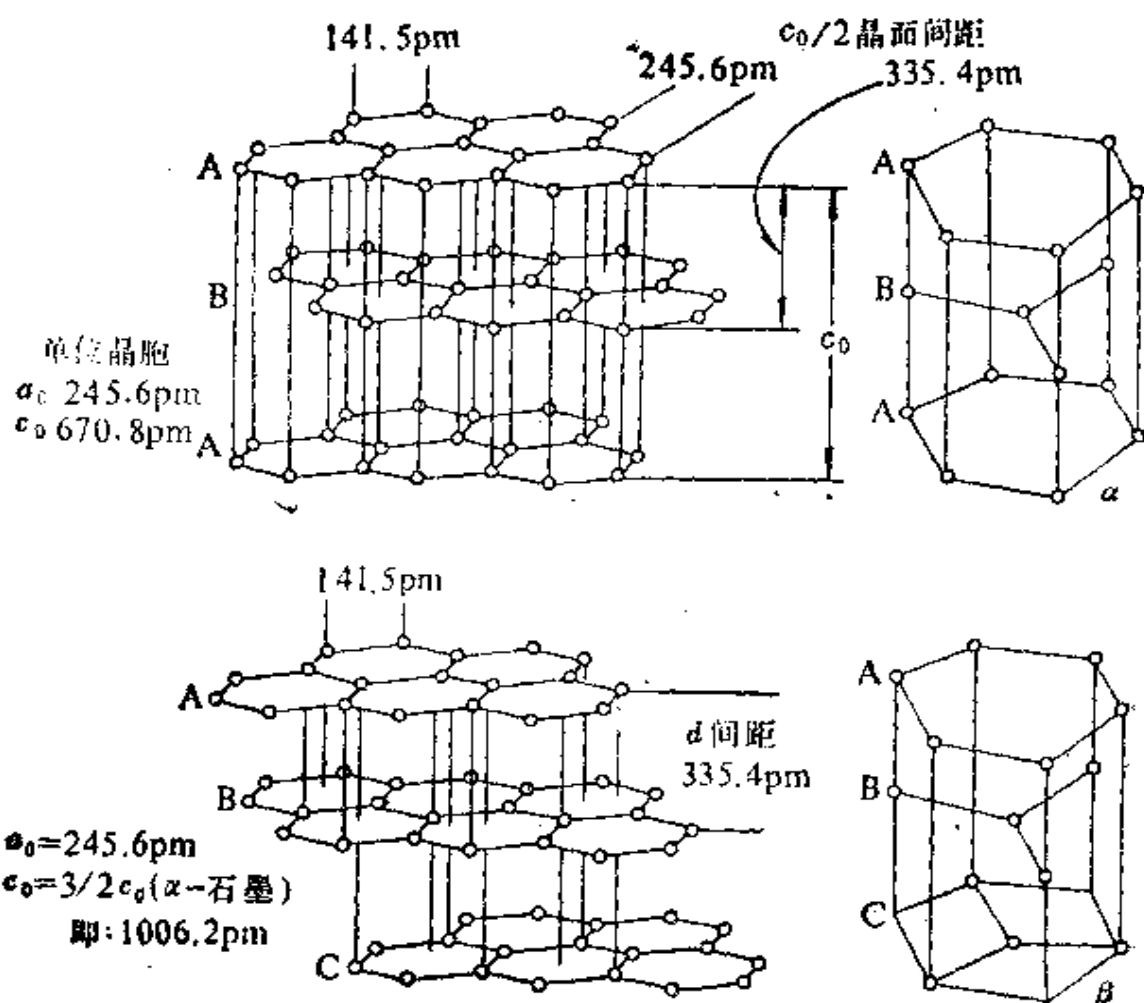


图 8.3 α -（六角）和 β -（三角）型石墨的结构

子垂直相对,而 β -(或三角晶的)石墨堆积顺序为 $\cdots ABCABC\cdots$ 。两种形式中同一层内 C—C 距离是 141.5 pm, 层与层间的距离却大得多, 为 335.4 pm。两种形式之间可借研磨($\alpha \rightarrow \beta$)或加热到 1025°C 以上($\beta \rightarrow \alpha$)而相互转化, 不完全的转化可导致层间平均距离增大。湍层石墨的层间距达最大值为 344 pm, 其中平行层间的堆积次序是完全不规则的。 α -和 β -石墨之间的焓变仅有 $0.59 \pm 0.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

金刚石中, 每个碳原子皆被四个距离为 154.45 pm 的邻居所包围, 呈四面体形。这些四面体排列成立方晶胞, $a_0 = 356.68 \text{ pm}$, 如图 8.4 所示。注意, 虽然金刚石结构本身不是紧密堆积, 但

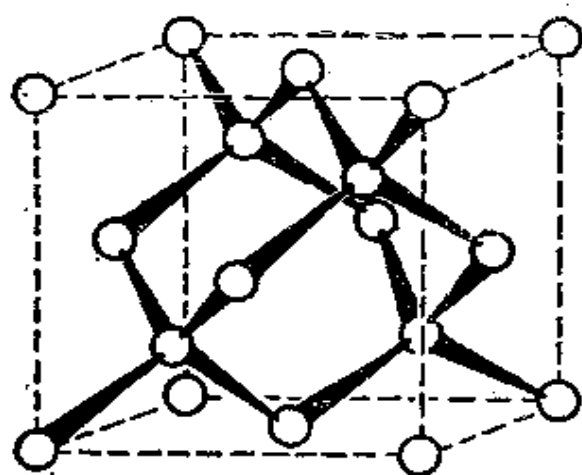


图 8.4 金刚石的结构

(图中示出了 C 的四面体配位, 虚线指示含有 8 个 C 原子的立方晶胞)

却由两套相互穿插的 fcc 晶格组成, 沿体对角线错开 $1/4$ 长度。几乎所有天然金刚石皆为这种形式, 而且含有少量氮原子 (0.05~0.25%), 构成接近为 C_3N (Ia 型) 的片晶, 或者, 很偶然的情况下分散到整个晶体中 (Ib 型)。少部分天然金刚石含有无效量的 N (IIa 型), 其中极小部分 (包括极贵重的

蓝金刚石 IIb 型) 含有 Al。1967 年首次在亚利桑那洲 (Arizona) 的黛布罗·梅特赖特 (Diablo Meteorite) 峡谷发现非常罕见的金刚石六角变体六方碳 (Lonsdaleite), 每个 C 原子以四面体配位, 但四面体堆积成六角纤锌矿晶格 (图 29.1) 而不是正常金刚石的立方纤锌矿晶格 (图 29.1)。六方碳可在室温下沿着 α -石墨单晶的

c 轴施加静压而制得,但是必须加热到 1000°C 以上在压力下使其稳定(a_0 252 pm, c_0 412 pm, $d_{\text{实测}}$ $3.3\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $d_{\text{计算}}$ $3.51\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。

在过去 10 年中还发现了 C 的另两种晶型。1968 年在激振-熔化巴伐利亚赖斯克萊特(Ries Crater)的石墨片麻岩时首次发现一种新的白色同素异形体,无序碳(Chaoite)。它能在约 2000°C 以上,低压(约 10^{-4} Pa)自由蒸发条件下通过热解石墨的升华蚀刻而被人工合成为六角对称的枝蔓晶体。这种晶体仅有 $0.5\mu\text{m}$ 厚, $5\sim 10\mu\text{m}$ 长, a_0 894.5 pm, c_0 1407.1 pm, $d_{\text{计算}}$ $3.43\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。1972 年终得到了碳(VI),一种新的六角同素异形体,它是在 $10^{-4}\text{ Pa}\sim 10^5\text{ Pa}$ 范围的任意氩气压下,当石墨碳被电阻丝加热或在约 2300°C 辐射时与无序碳一起得到的,若用激光加热更有效(a_0 533 pm, c_0 1224 pm, $d > 2.9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。无序碳和碳(VI)的详细晶体结构尚未得到确定,但它们明显地以卡宾(carbyne)型 $\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C}^{6b}$ 为基础;两者都比石墨更能抵抗氧化和还原,其性质与金刚石更接近。确实,在稳定石墨的熔点(2300°C)和碳的熔点(约 3500°C , $2\times 10^4\text{ Pa}$)之间的区域——(见图 8.5) [$10^5\text{ Pa}=1\text{ bar}=0.987\text{ atm}$]看来很可能存在一至少有 6 种稳定的 carbyne 同素异形体系列。

石墨与金刚石结构的不同由其具有不同的物理性质和化学性质反映出来,这在下两节中作概括讨论。

8.2.3 碳的原子性质及物理性质

碳主要以 ^{12}C 同位素存在,也有小量 ^{13}C ; ^{13}C 的浓度依元素来源稍有变化,从 1.01% 到 1.14%,最通常的值是 1.11%,这导致

^{6b} A. G. Whittaker, Carbon: a new view of its high-temperature behaviour, *Science* **200**, 763~4 (1978). 也参见 Anon, Natural carbynes (are) less rare than (previously) thought. *Chem. Eng. News*, 29 Sept., p. 12 (1980).

“正常”碳的原子量为 12.011。与质子一样， ^{13}C 核自旋量子数 $I = \frac{1}{2}$ ，这已被应用于傅里叶转换 nmr 光谱中，在过去 10 年中，其效用日益增长^{6c}。除 ^{12}C 和 ^{13}C 外，大气中的二氧化碳还含有 $1.2 \times 10^{-10}\%$ 的放射性 ^{14}C ，是由宇宙射线活动产生的热中子引起 $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ 反应而不断形成的。 ^{14}C 借放射出 β^- 而衰变 ($E_{\beta^-} 0.156 \text{ MeV}$, $E_{\text{平均}} 0.049 \text{ MeV}$)，半衰期 5730 y。这一相当长的时间，使得确定生物圈中稳态的平衡浓度成为可能。所以当植物和动物活着时，体内含有 $1.2 \times 10^{-10}\%$ 的 ^{14}C ，因此每秒每克所含 C 的 β^- 放射强度为 15.3 计数。然而当它们死了以后，与环境的动态交换就停止了。 ^{14}C 浓度呈指数降低。这就是 W. F. Libby 利用放射性碳确定年代的高超技术的基础。为此他获得 1960 年诺贝尔化学奖。这对于考古确定年代尤其有价值^{6d}。此技术的实际限度大约为 50000 年，因为这时 ^{14}C 放射性降低到了它原来值的 0.2%，在背景计数上已渐渐消失。 ^{14}C 在作为放射性示踪物用以标记化合物而进行机理研究方面也是极有用的，许多这类化合物，尤其是有机化合物，是作为商品出售的。

碳在周期表中是第六个元素，其基态电子构型为 $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ 。C 的前四级电离能是 1086.1, 2351.9, 4618.8 和 6221.0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，所有数据都比 IV 族其它元素 Si, Ge, Sn, Pb 高得多 (§ 10.2.3)。在价键理论中，也确定了从基态跃迁到各个重要的低位电子构型的激发能：

^{6c} G. C. Levy, R. L. Lichter, and G. L. Nelson, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1980, 338pp.

^{6d} J. M. Michels, *Dating Methods in Archeology*, Seminar Press, New York, 1973, 230 pp., S. Fleming, *Dating in Archeology: A Guide to Scientific Techniques*, Dent, London, 1976, 272 pp.

构型	$2s^22p^2$	$2s^22p^2$	$2s^22p^2$	$2s^12p^3$	$2s^12p^3$
光谱项符号	^3P	^1D	^1S	$^5S^0$	$^5S_{\text{价态}}$
能量/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.000	121.5	258.2	402.3	~ 632

其中,除 $^5S_{\text{价态}}$ 外,所有的都可在实验中观测到。 $^5S_{\text{价态}}$ 能级是用具有四个未配对电子以及不相关电子自旋的碳原子所进行的计算值,这是一个假设的状态,未受实验观察的检验,但在讨论某些键能和共价键理论中是有用的。

O 的电负性是 2.5, 还算接近本族其它元素的值 (1.8~1.9) 以及几个别族元素的值: B, As(2.0); H, P(2.1); Se(2.4); S, I(2.5); 许多第二和第三周期过渡金属的电负性也在 1.9~2.4 范围内。

O 的“单键共价半径”可取金刚石中原子间距离的一半, 即 $r(\text{C}) = 77.2 \text{ pm}$ 。相应的“双键”和“三键”碳原子间距通常分别取 66.7 和 60.3 pm, 可能有些偏差, 这取决于成键的细节和相邻原子的性质(也见图 8.8)。尽管存在这些微扰, 根本的趋势是清楚的: 碳原子的共价半径变小后, 配位数越低, 形式键级越高。

α -石墨与金刚石的某些性质在表 8.1 中进行比较。正如从结构上估计到的, 石墨比金刚石密度小, 而且有许多性质各向异性。其表现为平行于底面易于解理, 这是造成它呈片状外观、柔软、以及作为润滑剂使用的原因。相反, 金刚石可在许多方向上解理, 因此使得宝石中能够刻出许多剖面, 但由于强的 C—C 键贯穿整个晶体而使它极硬并且不挥发。有趣的是, 在任何已知的物质中, 金刚石的热导率最高 (比 Cu 高 5 倍), 因此金刚石切削工具的触点不会变得过热。金刚石也具有最低的热膨胀系数: 室温下为 1.06×10^{-6} 。

两种形式碳的光学性质和电学性质同样地反映了结构上的不同。石墨是黑色的、高反射度的半金属, 基面电阻率 ρ 约 $10^{-4} \Omega$ 。

表 8.1 α -石墨和金刚石的某些性质

性 质	α -石 墨	金 刚 石
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.266(理想值)从2.23 (石油焦炭)变化到1.48 (活性炭)	3.514
硬度/Mohs	<1	10
熔点/K(见正文)	4100 $\pm$ 100(9 kbar)	4100 $\pm$ 200(125kbar)*
$\Delta H_{\text{升华}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	715.2 ^(a)	约 710 ^(a)
折射指数, $n(546\text{nm})$	2.15(垂直) 1.81(c - 轴)	2.41
能带间隙 $E_g/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	—	约 580
电阻率/ $\Omega\cdot\text{cm}$	(0.4~5.0) $\times 10^{-4}$ (基 面)0.2~1.0(c 轴)	$10^{14}\sim 10^{16}$
$\Delta H_{\text{燃烧}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	393.51	395.41
$\Delta H^\ddagger/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.00(假准态)	1.90

(a) 升华为单原子 C(g)

* 1bar=1 $\times 10^5$ Pa

cm, 但沿 c 轴增加了约 5000 倍。而金刚石是透明的, 有很高的折射指数, 能带间隙约 $580\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以金刚石几乎没有电导率, 电阻率为 $10^{14}\sim 10^{16}\ \Omega\cdot\text{cm}$ (金刚石的其它性质和工业应用见参考文献^{6e})。

从燃烧热可以看到, 在室温下 α -石墨比金刚石更稳定, 转化热约 $1.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 然而金刚石的摩尔体积(3.418 cm^3) 却比石墨的小得多, 因此在温度高得足以使原子运动的条件下, 施加合适的高压便可以从石墨制得金刚石。这种转换首次于 1953~1955 年成功地实现, 所施压力达 10 GPa, 温度范围为 1200~2800 K; 还必须加入熔融金属催化剂如 Cr, Fe 或 Ni, 意味着这种转化是通过形成不稳定的金属碳化物中间物而实现的。图 8.5 示出了两种型

^{6e} J. E. Field (ed.), *The Properties of Diamond*, Academic Press, London, 1979, 660 pp.

式碳的高压相图。其中一个直到最近才普遍接受,它表明在约 4100 K 和 0.9 GPa 下有一个低压三相点 (α -石墨/液 C/气 C); 随着压力的增加,石墨的熔点增加到极大值,即 7 GPa 时约 4600 K,然后降低到第二个三相点 (α -石墨/金刚石/液 C),是在约 4100 K 和 12.5 GPa。然而近来一系列卡宾(Carbyne)类同素异形体的发现表明石墨实际上在 2600 K 以上的任何压力下都不稳定,所以不能被熔化,而是在最终于 3800 K 和 2×10^4 Pa 熔化前就转化为一系列 Carbyne 同素异形体(图 8.5 b)^{6b}。

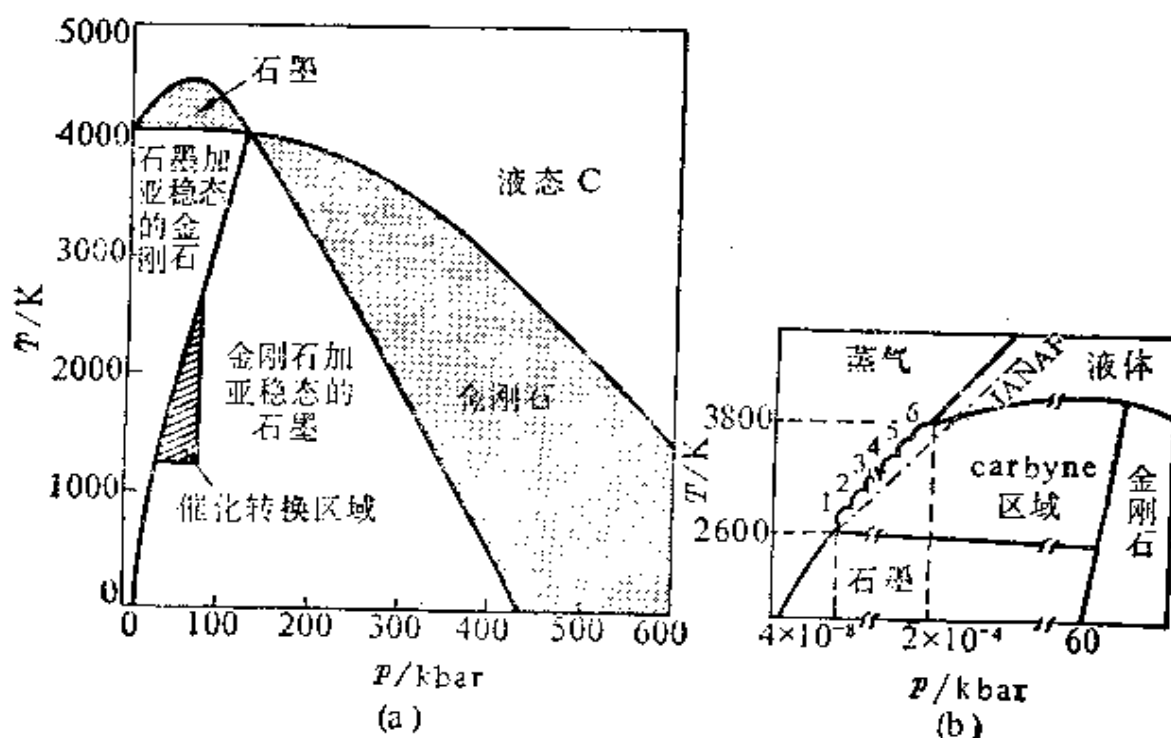


图 8.5 (a) 碳的高压相图(以 F. P. Bundy, J. Chem. phys. **38**, 618~30, 631~42 (1963) 上所发表的数据为基础) (b) A. G. Whittaker 提出的新相图

[碳在 2000 K 以上结合(图解地)成 6 个卡宾同素异形体。1 型(过渡温度 2600 K)也许是无序碳 Olacite, 这种变体在 2800 K 转化为 2 型, 3050 K 时转化为 3 型。]

8.2.4 碳的化学性质

以金刚石形式存在的碳在室温下极不活泼。石墨在一般条件

下从热力学上看比金刚石稳定,但由于其层状结构的易损性,却有更容易反应的趋势。例如,它可被热的浓 HNO_3 氧化成苯六酸, $\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$, 在这个分子中仍保留了平面六角形的 C_{12} 单元。 KClO_4 溶解于浓 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 的 1:2 (体积比) 混合物中得到一悬浮液, 石墨与之反应得到“石墨氧化物”, 是一种不稳定的浅柠檬色产物, 其化学计量和结构可变。类似的产物可由石墨的阳极氧化或与 $\text{NaNO}_3/\text{KMnO}_4/\text{浓 H}_2\text{SO}_4$ 反应来制备。石墨氧化物在 70°C 缓慢分解, 在 200°C 突然燃烧, 情景极为壮观, 形成 CO , CO_2 , H_2O 和烟灰。红外和 X-射线迹象表明其结构主要是折皱的, 为“椅型”构象的 C_6 环六角网, 但有少数保留 $\text{C}=\text{C}$ 双键; 另外有端基 O 原子和桥 O 原子以及下垂的 OH 基存在; 酮及烯醇互变异构是不言而喻的。经验式可用 $\text{C}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ 代表, x 约 1.0~1.7, y 约 2.25~1.7。

石墨在温度为 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 之间与 F_2 气氛反应得到“一氟化石墨” CF_x (x 约 0.68~0.99)。反应若由 HF 催化, 则能在低的多的温度下发生(有时在电解 KF/HF 熔融物以制备 F_2 的过程中会引起石墨电极的损坏, § 17.1.3)。在 600°C 时反应将伴随着剧烈爆炸给出 CF_4 , C_2F_6 和 C_3F_{12} 的混合物。 CF_x 的颜色随氟含量增加渐渐变浅, 从黑色 (x 约 0.7) 到灰色 (x 约 0.8)、银白色 (x 约 0.9) 和半透明的白色 ($x > 0.98$)^①。其结构尚未确定, 但所观测到的晶面间距、红外数据、颜色以及低电导率 ($\rho > 3000 \Omega\cdot\text{cm}$) 均可用图 8.6 中所示的理想层状晶格来说明原因。 CF 是非常不活泼的, 但当缓慢加热到 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 时, 逐步释放出碳氟化物,

① 最近的工作⁷ 指出颜色取决于反应温度而不是组成。现在已经得到了关于 $(\text{CF})_n$ 结构的更精确数据, 新的石墨氟化物 $(\text{C}_2\text{F})_n$ 也被定性, 并确定了其层状结构。

⁷ Y. Kita, N. Watanabe, and Y. Fujii, Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3832~41 (1979).

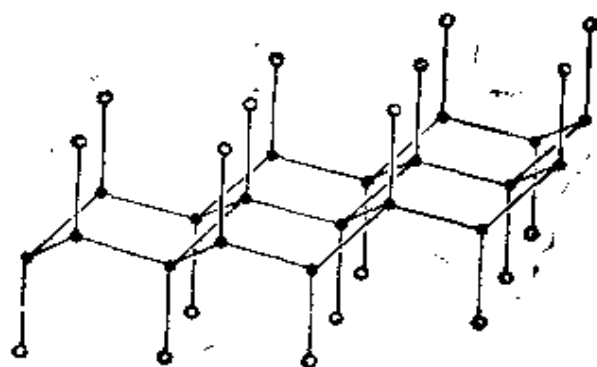
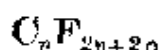


图 8.6 C_6F 的理想结构

[图中示出采取椅型构象的稠合 C_6 环的皱褶层状晶格和轴向 F 原子。相邻的 C 层间距约为 817 pm (对比石墨的 335.4 pm), 密度 $2.43 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。]



若允许 F_2/HF 气体混合物与石墨的精细粉末在室温下反应, 则形成一种惰性的、淡蓝-黑色化合物, 外观似天鹅绒, 组成在 C_4F 至 $C_{3.57}F$ 范围内变化。平面内 C—C 距离与石墨中保持一样, 但层与层间距离增加到了 534~550 pm, 具体取决于 F 的含量。红外和 X-射线数据最好用图 8.7 中所示的结构加以解释。电导率虽然比石墨的小, 但仍是相当大的, 阻值约 $2 \sim 4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

高温下, C 与许多元素包括 H (在超细 Ni 催化剂存在下), F (其它卤素不反应), O, S, Si (§ 9.2.4), B (§ 6.3.3), 以及许多金属反应 (§ 8.4)。它是一种活泼的还原剂, 并易于和许多氧化物反应释放出元素或形成碳化物。这些反应反映出 CO 和 CO_2 具有很高的生成焓, 有着重要的工业价值 (§ 8.6)。

已知碳具有从 0 到 8 的所有配位数, 但在这些配位数中以 3-配位或 4-配位为最大量。在专栏中总结了一些典型的例子。C 原子间距离随着键型和成键原子所联的原子或基团的性质而变化。例如, 正规的 C—C 单键距离从 146 pm (在 Me-CN 中) 到 163.8 pm

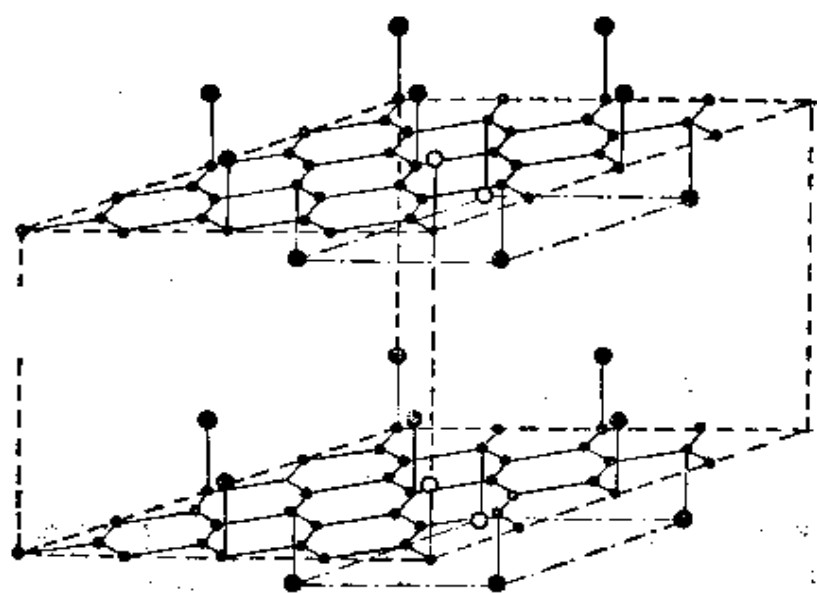


图 8.7 建议的 C_4F 结构

【图中表明 C_4F 保持了石墨的平面片状结构,但每层上下规则地间隔排列 F 原子。相邻 C 层间距约 534 pm (对比 CF 约 817 pm) 密度是 $2.077 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。】

(在 $Bu_3PhC-OPhBu_2$ 中)^{7a}, 图 8.8 给出了一些典型的例子。注意由于这些范围具有一定宽度, 只能够鉴别具有较大差异的原子对之间的原子间距。例如, 数值为 133 pm 的包括 C—F, C—O, C—N 和 C—C; 同样地, 数值为 185 pm 的包括 C—Br, C—S, C—Se, C—P 和 C—Si。为简单起见, 采取习惯上分类为单键、双键和三键, 但实际成键往往比这些有限的描述所意味的更微妙、更扩展。键能列于表 10.3, 其中有 IV 族中其它元素键能的比较。也许应该强调原子间距离是实验上可以测定的, 而键级取决于理论模型, 在多原子分子中键能的估算也取决于关于总能量如何分配的各种各样的假设。无论如何, 这些数据指明, 两原子间键级的增加伴随着键长的降低和键能的增加。类似地, 若碳和一系列其它元素之间的键级一定了(如 C—X), 则键长越短, 键能越大。

^{7a} W. Littke and U. Drück, Discovery of an exceptionally long unbridged-carbon bond, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **18**, 406~7 (1979).

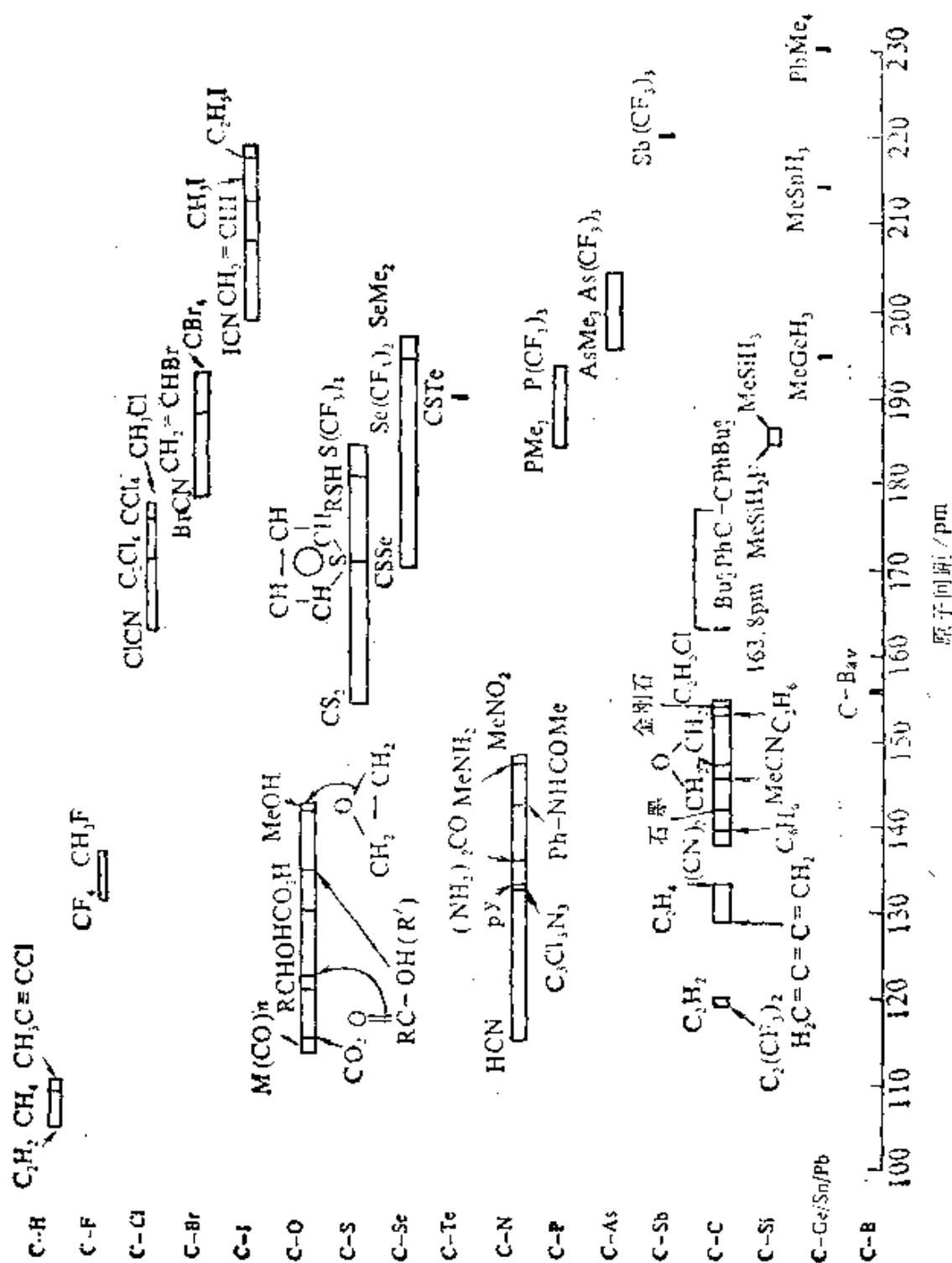


图 8.8 某些涉及碳的原子间距

碳的配位数

配位数	范 例	注 释
0	C 原子	高温、低压、气相
1	CO CH· (carbynes)	稳定气体 活泼自由基中间体
2(线型)	CO ₂ , CS ₂ HCN, HC≡CH, NCO ⁻ , NCS ⁻ M(CO) _n	稳定气体、液体 其离子分别与 CO ₂ 和 COS 等电子 具有端基 M—CO 基团的金属羰合物(有时 MOO角<180°)
2(弯曲型)	Ph ₃ P:O:PPh ₃ :CH ₂ , :CX ₂ (碳烯)	PCP 角 130.1° (及 143.8) ^{7b} 有一个孤对电子和 1 个空轨道的活泼中间体: (X=H, F, OH, OMe, NH ₂ 时亚碳是弯曲型的, 但如果 X 的电负性小些, 如 BH ₂ , BeH 或 Li, 就为线型。) ^{7c}
3(平面型)	—CPh ₂ —(亚甲基) COXY (X=H, F, OH, O ⁻ , R, Ar) [C(N=PCl ₂) ₃] ⁺ [SbCl ₆] ⁻ M _m (CO) _n [PhC(OMe)M(CO) ₅] CH ₂ ⁺ (碳鎓离子)	有两个未成对电子的活泼中间体 含氧卤化物、碳酸盐、羧酸、醛、酮等 由 [C(N ₃) ₃] ⁺ +PCl ₃ 制备得到的无色晶体 ^(7d) 具有双桥 CO 基团 M—C(O)—M 的金属羰基簇合物 稳定的金属-碳烯配合物, 如 M=Cr, W 具有一个空轨道的不稳定反应中间体

^{7b} A. T. Vincent and P. J. Wheatley, Crystal structure of bis (triphenylphosphoranylidene)methane [hexaphenylcarbodiphosphorane], Ph₃P:O:PPh₃, *JCS Dalton*, 1972, 617~22. G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, and J. C. Baldwin, Structure and triboluminescence of polymorphs of (Ph₃P)₂O, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 8001~2 (1978).

^{7c} W. W. Schoeller, When is a singlet carbene linear?, *JCS Chem. Comm.* 1980, 124~5.

^{7d} U. Müller, J. Lorenz, and F. Schmock, Tris(trichlorophosphorane)diylamino carbenium hexachloroantimonate, [C(N=PCl₂)₃]⁺[SbCl₆]⁻, *Angew. Chem., Int. Ed. (Engl.)* **18**, 693~4 (1979).

(续表)

配位数	范 例	注 释
3(角锥型)	CH_3^- , CPh_3^- (负碳离子) RMgX	具有一孤对电子的不稳定反应中间体
	$\text{Ph}_3\text{C}^\cdot$, $\text{R}_3\text{C}^\cdot$ (自由基)	稳定性各异的顺磁物质
3(T-型)	$[\text{Ta}(\equiv\text{CHCMe}_3)_2(2, 4, 6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{PMe}_3)_2]$	单独的 H 是赤道向的, 角度 $\text{Ta}=\text{C}-\text{C Me}_3$ 是 169° ^{7a}
4(四面体)	CX_4 等	碳的四配位共价化合物如 CF_4 , C_2H_6 , CHXYZ 等
	$\text{M}_m(\text{CO})_n$	具有三重桥 CO 基的金属羰基簇合物 (§8.9.1)
(锯齿状 C_{2n})	$[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{13}]$	μ_4 -carbido C 帽 Fe_4 “蝶”形 ^{7f}
5	Al_2Me_6	含有 3-中心 2-电子键的烷基-桥式有机金属化合物 (§7.3.6 等)
	$\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ 等	几个极稳定的碳硼烷 (§6.5)
	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiRu}_3(\text{CO})_9\text{CCHBu}^t]$	末端的 C 原子与 CHBu^t 及所有的 4 个金属原子键合(采取“蝴蝶式”排列) ^{7g}
	$[\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{13}\text{HL}_2]$	μ_5 -Carbido C 与全部 5Os 键合 ^{7h}
6	$\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 等	大量非常稳定的碳硼烷 (§6.5)
7	$(\text{LiMe})_4$ 晶体	见结构图 4.14
8	Be_2C (反萤石型)	见结构图 5.2
	$[\text{Co}_8\text{C}(\text{CO})_{18}]^{2-}$	见结构图 8.26

^{7a} M. R. Churchill and W. J. Youngs, Evidence for an almost T-shaped coordination geometry for carbon in the bis(alkylidene) complex $[\text{Ta}(\equiv\text{CHCMe}_3)_2(2, 4, 6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{PMe}_3)_2]$: X-ray crystal structure, *JOS Chem. Comm.* 1978, 1048~9.

^{7f} J. S. Bradley, G. B. Ansell, M. E. Leonowicz, and E. W. Hill, Synthesis and molecular structure of μ_4 -carbido- μ_3 -carbonyl-dodecacarbonyltetrairon, a neutral iron butterfly cluster bearing an exposed carbon atom, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4968~70 (1981).

^{7g} E. Sappa, A. Tiripicchio, and M. T. Camellini, A new mixed ruthenium-nickel cluster. Synthesis and X-ray crystal structure of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiRu}_3(\text{CO})_9\text{CCHBu}^t]$, *JOS Chem. Comm.* 1979, 154.

^{7h} J. M. Fernandez, B. F. G. Johnson, J. Lewis, and P. Raithby, The molecular and crystal structure of $[\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{13}\text{H}\{\text{OP}(\text{OMe}_2)\}_3\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$, *JOS Dalton*, 1981, 2250~57.

8.3 石墨间隙化合物^{8, 9, 9a, 9b}

石墨中互相平行的碳原子平面层之间的距离大, 意味着层间的键是相当弱的, 这是沿底面易于解理及晶体特别柔软的原因。这也使得大量物质在温和条件下可能插入平面间得到不同组分的片状化合物。这些反应常常是可逆的(与以上讨论的同O和F的反应不一样), 而且基质晶格中仍然保留石墨的本质。这种化合物与本书前面涉及到的化合物在结构和性质上都有很大不同, 所以要详细地描述。它们可与片状硅酸盐中嵌入形成的物质相比较 (§ 9.3.5)。

1926 年报道了第一个碱金属石墨化合物: 石墨与K蒸汽在300°C 直接反应形成青铜色的 C_8K 。铷和铯也类似。当在约360°C 减压加热时, 金属分阶段得到一系列间隙化合物 C_8M (青铜红), $C_{24}M$ (钢青色), $C_{36}M$ (深蓝色), $C_{48}M$ (黑色) 和 $C_{60}M$ (黑色)。这类化合物也可用石墨为电极借熔融盐的电解来制备, 也可通过石墨与M的液氨或胺溶液反应, 以及用M/芳香基阴离子的交换反应。Li和Na的插入稍难做到, 但用高纯石墨在500°C 时可直接反应产生 C_6Li (黄铜色), $C_{12}Li$ (铜色) 和 $C_{18}Li$ (钢色), 与Li/萘在四氢呋喃中反应产生 $C_{16}Li$ 和 $C_{40}Li$ 。石墨和熔融Na在450°C 发生相应的反应得到 $C_{64}Na$ (深紫色), 而与

⁸ A. K. Holliday, G. Hughes, and S. M. Walker, Carbon, Chap. 13 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, pp. 1173~1294. Pergamon Press, Oxford, 1973.

⁹ L. B. Ebert, Intercalation compounds of graphite, *A. Rev. Materials Sci.* **6**, 181~211 (1976).

^{9a} A. Herold, Crystallochemistry of carbon intercalation compounds, in P. Levy (ed.), *Intercalated Layered Materials*, pp. 323~421. Reidel, 1979.

^{9b} H. Selig and L. B. Ebert, Graphite intercalation compounds, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **23**, 281~327 (1980), --篇涉及约350篇文献的综述。

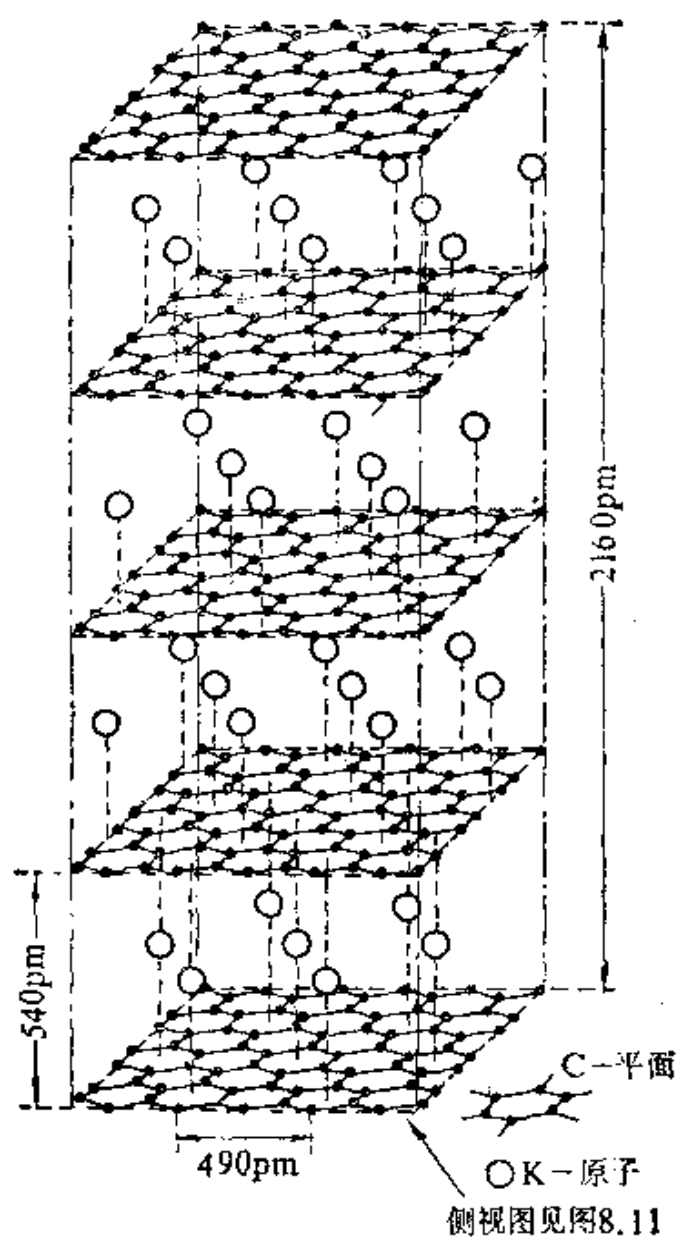


图 8.9 C_8K 的晶格

【如图所示石墨层的垂直相对的堆积。同一层内 C—C 距离几乎与石墨本身相同,但层与层之间距离(540 pm)由于 K 原子的存在比石墨中的(335 pm)大得多。对于 C_8Rb 和 C_8Cs , 层间距离增加得更多,分别为 561 pm 和 595 pm。】

Na/蔡得到 $C_{36}Na$ 和 $C_{150}Na$ 。

C_8K 的晶体结构示于图8.9中,石墨层保持原样,但相互间垂直

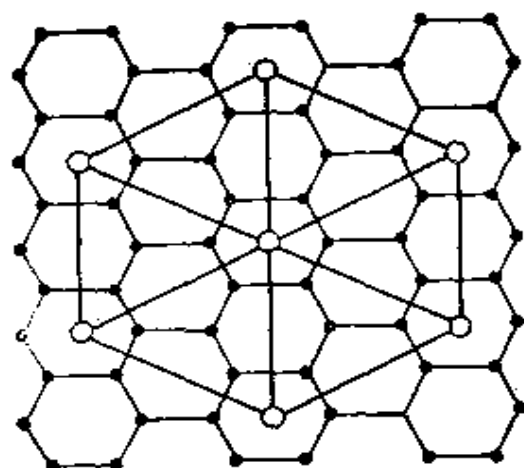


图 8.10 C_8K 中 K 原子的三角形位置
(C_8K 与基质石墨层的关系如图所示。在其它碱金属石墨化合物 $C_{12n}M$ 中,缺掉了中心的 M 原子,如果每两层有一个 M 层,则导致化学配比为 $C_{12}M$,如果每三层有一个 M 层,则为 $C_{24}M$,依此类推。)

堆积而不是按照 α -石墨本身中发现的...ABAB...顺序。每一石墨层间隔有一层对应晶格的 K 原子,其中 K 原子之间的距离是石墨六角形碳环中心距离的 2 倍(图 8.10)。其它阶段的化学配比可借变换在基质中嵌入 M 层的频率而达到。图 8.11 示出了这种模型的理想代表。在设计形成这些化合物的可能的路线时遇到了困难,因为

从相近的状态直接制备一种状态显然要求嵌入层完全腾空和完全充满,也许情况会更复杂些,对于每一种配比都是多级的分布而非单一均相的排列。

石墨间隙化合物的电阻甚至比石墨本身还低,沿 a -轴的阻值降低了约 10 倍,沿 c -轴低 100 倍;而且,与反磁性的石墨形成对照,这种化合物具有不受温度影响的 (Pauli) 顺磁性,并有着与真正的金属性质一样的电阻率,即随着温度的升高而升高。这在表 8.2 中用数据的对比来阐明。

表 8.2 石墨和其间隙物的电阻率

物 质	$\rho(90K)/\Omega \cdot cm$	$\rho(295K)/\Omega \cdot cm$
α -石墨	37.7	28.4
C_8K	0.768	1.02
$C_{12}K$	0.932	1.15

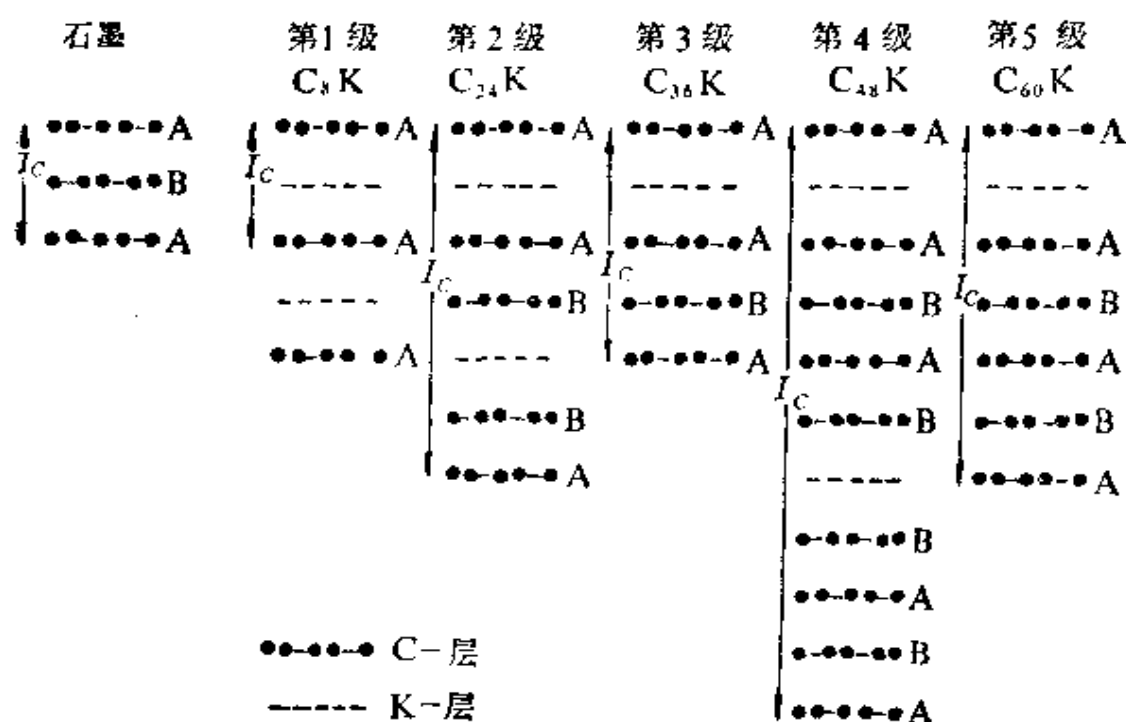


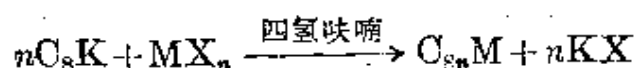
图 8.11 碱金属石墨间隙化合物示意图

(在 1~5 级碱金属石墨间隙化合物中沿 c -轴的层间顺序。与图 8.10 比较表明水平面是沿图 8.10 对角线观察得到, I_c 为沿 c -轴的层间重复距离。)

这些数据, 以及 C_nM 的其它性质, 意味着成键是通过从碱金属原子中将电子转移到基质石墨的导带中而发生的。与此观点一致, 金属的嵌入仅在最电正性的元素(IA 族)中被观察到, 尽管最近(1974 年)才发现一级电离能介于 Li 和 Na 之间的 Ba, 可产生 C_6Ba 。

碱金属石墨化合物在空气中极活泼, 遇水可能爆炸。反应性随 M 电离的容易程度而降低, 顺序为 $Li > Na > K > Rb > Cs$ 。在控制条件下, 遇 H_2O 或 ROH 只产生 H_2 , MOH 及石墨, 不象碱金属碳化物 M_2C_2 (§ 8.4) 那样产生烃, 例如乙炔。现在还发现 C_8K 有一个重要的新反应: 在室温下的四氢呋喃溶液中, 它与过渡金属盐能平稳地反应, 得到相应的过渡金属层状化合物^{9c}。

^{9c} D. Braga, A. Ripamonti, D. Savoia, C. Trombini, and A. Umari-Ronchi, Graphite lamella compounds. Structure of transition-metal intercalates, *JCS Dalton* 1979, 2026~8.



MX_n 的例子有 $Ti(OPr^i)_4$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 以及 $ZnCl_2$ 。

用许多元素的卤化物, 尤其是那些本身具有层状结构或分子间作用力弱的卤化物, 可以形成完全不同的另外一类石墨间隙化合物, 第一个这样的化合物(1932年)是用 $FeCl_3$ 制得的。一般, 氯化物研究得最多, 但对于氟化物和溴化物间隙化合物也有所了解。业已报道的嵌入卤化物如下:

HF : ClF_3 , BrF_3 , IF_5 ; XeF_6 , $XeOF_4$; CrO_2F_2 , SbF_3Cl_2 , TiF_4 ,

MF_5 ($M = As, Sb, Nb, Ta$); UF_6

MCl_2 : $M = Be, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg$

MCl_3 : $M = B, Al, Ga, In, Tl, Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Cr, Fe, Co, Ru, Rh, Au, I$

MCl_4 : $M = Zr, Hf, Re, Ir, Pd, Pt$

MCl_5 : $M = Sb, Mo, U$

MCl_6 : $M = W, U$; 也包括 CrO_2Cl_2 , UO_2Cl_2

$AlCl_3$ 加 Br_2 , I_2 , ICl_3 , $FeCl_3$, WCl_6 的混合物

溴化物: $CuBr_2$, $AlBr_3$, $GaBr_3$, $AuBr_3$

间隙化合物通常是将反应物的混合物加热来制备, 然而有时也需加入游离的 Cl_2 , 尤其对于“非氧化性”氯化物如 $MnCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$ 等等。许多化合物似乎能显示出嵌入的各种阶段, 第一阶段通常表现出特征的蓝色。间隙化合物的许多性质中共同的特征是它们能作为电子对接受体(路易斯酸)。大多数间隙化合物的进一步特征是升华热低。寄客分子形成对应于宿主石墨的晶格的能力也许又是一个重要的特点。例如, 在 $C_{6.66}FeCl_3$ 中, 嵌入的 $FeCl_3$ 具有类似于 $FeCl_3$ 本身的层状晶格, Cl 虽有些畸变但却

近似密堆积排列,并具有相当程度的无序堆积。“第一阶段”化合物的组成在 $C_{\text{约}24\sim30}FeCl_3$ 范围内变化,另外相应于 $C_{\text{约}12}FeCl_3$ 的“第二阶段”化合物是已知的,“第三阶段”化合物的组成也在 $C_{\text{约}24\sim30}FeCl_3$ 范围内。在石墨和 $MoCl_5$ 的结合中存在着另一种性质确定的相: Mo_2Cl_{10} 分子的密堆积层与 4 套石墨层沿 a -轴交替排列。

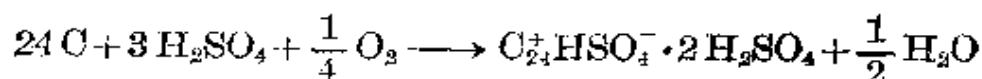
从石墨到寄客物质之间的电荷转移似乎很小,但确实存在,其化学式为 $C_{\text{约}10}Cl^{-}\cdot FeCl_2\cdot 5FeCl_3$, 等等。类似地, $AlCl_3$ 的嵌入(有游离 Cl_2 存在时形成)以化学式表示为 $C_{\text{约}7}Cl^{-}\cdot 3AlCl_3$ 或 $C_{\text{约}7}AlCl_4^{-}\cdot 2AlCl_3$ 。这解释了石墨-金属卤化物化合物电导率增强的原因正是由于价带近顶端正空穴的形成。然而尽管用各种各样的技术作了广泛的工作,许多结构问题仍未解决,并且在成键的详细描述上依然没有一致的观点(最近进一步的工作见参考文献9d)。

卤素本身对于石墨表现出令人费解的性质上的交替。用 F_2 得到化合物 OF , C_2F 和 O_4F (8.2.3), 而液 Cl_2 缓慢反应给出 C_8Cl , I_2 似乎完全不能嵌入,相反, Br_2 易于在几个阶段中嵌入给出公式为 C_8Br , $C_{12}Br$, $C_{16}Br$ 和 $C_{20}Br$ 的化合物;化合物 $C_{14}Br$ 和 $C_{28}Br$ 也在结晶学上被完全确定,但也许是亚稳相。 Br_2 嵌入反应有一个值得注意的特点是: 在石墨样品底面上预先涂一层不能渗透 Br_2 的涂层即可完全阻止 Br_2 的嵌入。蓝色 C_8Br 的层状特征已经由 X-射线衍射证实,而溴的嵌入伴随着石墨电阻率的显著降低——沿 a -轴降 10 倍以上,沿 c -轴降 20 倍。 C_8ICl 和 $C_{36}ICl$ 也已制备出。

业已发现大量的氧化物、硫化物和含氧酸嵌入到石墨中。例如,已知由 SO_3 , N_2O_5 和 Cl_2O_7 形成的片状化合物(但 SO_2 , NO 或

^{9d} E. M. McCarron and N. Bartlett, Composition and staging in the graphite- AsF_5 system and its relationship to graphite- AsF_6 , *JCS Chem. Comm.* 1980, 404~6.

NO₂ 不行)。CrO₃ 和 MoO₃ 很易嵌入，几个硫化物 V₂S₃, Cr₂S₃ (+S), WS₂, PdS(+S) 和 Sb₂S₃ 也一样。在氧化条件下，各种含氧酸的可逆嵌入导致片状石墨“盐”的生成，其中有一些在一个世纪前已经了解到，现在更在结构上完全确定了。例如与浓 H₂SO₄ 生成的蓝色“第一阶段”化合物可由下列理想公式表示：



总的化学配比接近于 C₈H₂SO₄，结构非常类似于 O₈K (图 8.11)，不过具体在 C 方向上碳原子不是垂直排列而是 …ABAB… 排列。几个后阶段的 (2, 3, 4, 5, 11) 化合物也已确定，并对其性质进行了研究，嵌入伴随着电阻率的显著降低。与此类似，也可制备一系列石墨氮化物。如 C₂₄NO₃⁺·2HNO₃ (蓝)，C₁₈NO₃⁺·3HNO₃ (黑) 等等。其它嵌入含氧酸 (尤其在电解条件下) 包括 HClO₄, HSO₃F, HSO₃Cl, H₂SeO₄, H₃PO₄, H₄P₂O₇, H₃AsO₄, CF₃CO₂H, CCl₃CO₂H 等等。嵌入的程度既取决于酸的强度也取决于酸的浓度。这种反应具有相当大的技术价值，因为在许多电化学过程中要使用石墨电极，这种反应可导致其膨胀和最终毁坏。

8.4 碳 化 物

碳与大多数元素形成二元化合物，本节只讨论与金属的化合物，与 H、卤素、氧及硫属元素的化合物将逐节讨论。制备金属碳化物的一般方法是⁹⁰：

(1) 元素在约 2000°C 以上直接结合。

⁹⁰ Reference 4, pp. 476~535: Carbides (p. 476); Cemented carbides (p. 483); Industrial heavy metal carbides (p. 490); Calcium carbide (p. 505); Silicon carbide (p. 520).

(2) 金属氧化物与碳在高温下反应。

(3) 加热的金属与气态烃反应。

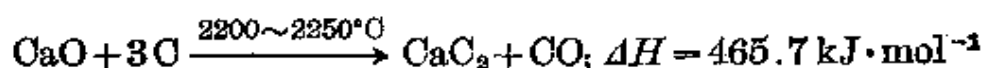
(4) 乙炔和电正性金属在液氨中反应。

按照结构式或键型将碳化物分类的尝试遇到了在氢化物 (§ 3.6) 和硼化物 (§ 6.3) 分类中一样的困难, 理由亦相同。这三族化合物在性质上普遍的趋势大致相同, 对于电正性金属来说大多属于极性的(离子型的), 对于电负性的非金属来说大多是共价的(分子型的), 对于 d 区中心部分的元素是配合型的(填隙的)。还有一些元素形成难于定性的、不稳定的、或不存在的碳化物, 这就是后过渡元素 (IB 族和 IIB 族), 铂系金属和 IIIB 族的过渡后金属。

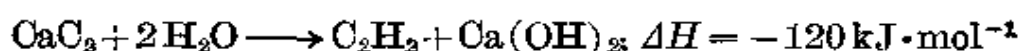
似盐型碳化物含有独立的 C^{4-} “阴离子”, 有时叫做“甲烷化物”, 因为它们在水解中主要产生 CH_4 。 Be_2C 和 Al_4C_3 是最有特征的例子, 表明了小而紧密的阳离子的特性。 Be_2C 由 BeO 和 C 在 $1900 \sim 2000^\circ C$ 下制备, 为砖红色, 具有反萤石结构 (图 5.2), 加热到 $2100^\circ C$ 以上分解为石墨。 Al_4C_3 由元素在电炉中直接结合制备, 形成浅黄色晶体, 熔点 $2200^\circ C$ 。它结构复杂, 两种类型的 $\{AlC_4\}$ 四面体结合形成层状晶格, 这决定了有两种 C 原子形式, 一种是由 6 个 Al 在 217 pm 以变形的八面体围绕, 另一种周围有 4 个 Al 在 $190 \sim 194\text{ pm}$, 第五个 Al 在 221 pm 。最近的 $C \cdots C$ 为 316 pm , 接近于非键距离。虽然有可能将此结构描述成离子型 $(Al^{3+})_4(C^{4-})_3$, 但这种显著的电荷分离在所观察到的原子距离范围内不太可能存在。

含有 C_2 单元的碳化物是人所共知的, 它们可以用碱金属的乙炔化物 M_2C_2 、碱土金属的乙炔化物 $M^{II}C_2$, 以及镧系元素的乙炔化物 LnC_2 和 Ln_2C_3 即 $Ln_4(C_2)_8$ 为例来说明。IB 族 (Cu, Ag, Au) 的乙炔化物是爆炸性的, 而 IIB 族 (Zn, Cd, Hg) 的化合物特性却不

明显。 M_2C_2 最好用 C_2H_2 与碱金属的液氨溶液反应来制备。它们是无色的晶体化合物, 与水激烈反应, 在空气中加热时氧化成碳酸盐。 $M^{II}C_2$ 可用碱土金属和乙烯在 500°C 以上加热制备, 至今为止这族中最重要的化合物是 CaC_2 ——它的制造规模巨大, 1959 年世界产量约 700 万吨。因此, 过去①在化学工业和氧乙炔焊接上它成为乙炔的主要来源, 现在这种重要气体的另一个来源是石油, 尤其当用作化学媒介时 (1976 年年产约 100 万吨)。 CaC_2 的工业生产为石灰和焦炭的吸热反应:



下一步水解是高度放热的, 必须仔细控制:

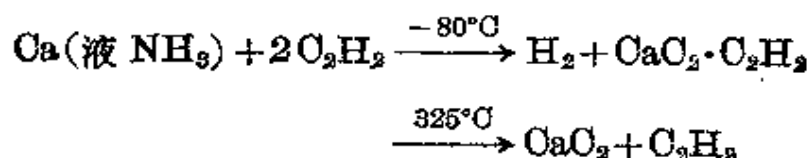


工业上另一个关于 CaC_2 的重要反应是它能借形成氨基氰化钙而从空气中固定 N_2 :



由于 $CaCN_2$ 易于水解成氨基氰 H_2NCN , 它广泛用作肥料 (§ 8.8)。

纯 CaC_2 是无色固体, 熔点 2300°C 。以实验室规模制备此化合物时可将乙烯通入 Ca 的液氨溶液, 随后于约 325°C 在减压下借复合物的分解形成:



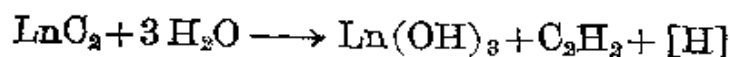
它至少能以四种晶型存在, 其中一种在室温下稳定, 是四面体畸变的 $NaCl$ 型结构 (图 8.12), C_2 基元沿 c -轴排列。Mg, Sr, Ba 的

① 1960 年, 美国 CaC_2 的产量最大, 为 90 万吨, 至 1975 年降到年产 30 万吨。

乙炔化物有同样的结构, 并且也水解得到乙炔。另外, BaC_2 从大气中吸收 N_2 产生 $\text{Ba}(\text{CN})_2$ (参看上述的 CaC_2)。

镧系和锕系的碳化物可用电炉加热 M_2O_3 和 C , 或在惰性气氛中用电弧熔融压缩的元素小球而制备, 它们含有 C_2 基元, 化学计量为 MC_2 或 $\text{M}_4(\text{C}_2)_3$ 。 MC_2 具有 CaC_2 结构, 或比 CaC_2 结构对称性低些, 其中 C_2 单元位于矩形 NaCl -型晶胞中与 c -轴成直角的位置¹⁰。它们比碱土金属碳化物更活泼, 易于和大气中的氧结合, 并水解成烃的复杂混合物。

这是由于它们有更复杂的电子结构, 实际上, LnC_2 是金属性的导体(不象 CaC_2 是绝缘体), 最好将它们看作 Ln^{III} 的乙炔化物, 具有额外的电子在晶体导带中部分离域, 这说明了在水解中为什么会放出 H_2 和 C_2H_2 以及同时产生还原性物质 C_2H_4 和 C_2H_6 , 还有各种各样的其它烃直到 C_6H_{10} 。



乙炔化物 MC_2 和 $\text{M}_4(\text{C}_2)_3$ 的一个有趣特征是由中子衍射测出的 $\text{C}-\text{C}$ 距离的变化, 有代表性的值是(以 pm 表示):

CaC_2	YC_2	CeC_2	LaC_2	UC_2	$\text{La}_4(\text{C}_2)_3$	$\text{Ce}_4(\text{C}_2)_3$	$\text{U}_4(\text{C}_2)_3$
119.2	127.5	128.3	130.3	135.0	123.6	127.6	120.5

在 CaC_2 中 $\text{C}-\text{C}$ 距离接近乙炔中的距离 (120.5 pm)。已有人提

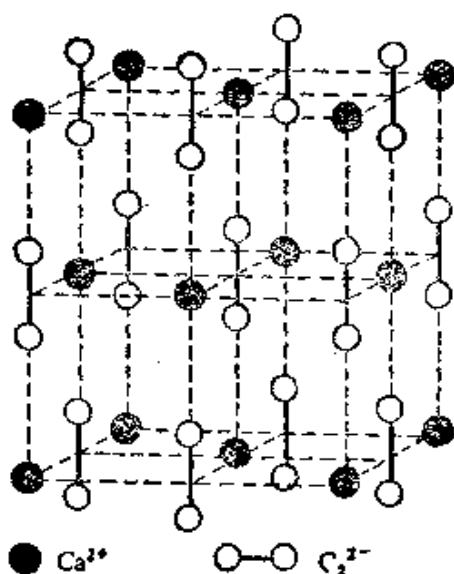


图 8.12 四面体的 CaC_2 的晶体结构 (图中表明了与 NaCl 的相似性(图 7.3), 450°C 以上 C_2 单元的平行排列被打破, 结构转化为立方相。)

¹⁰ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., Oxford University Press, Oxford, 1975, 1095pp.

出在镧系和锆系碳化物中所测得的距离增加是由于额外电子在乙炔离子 $[C\equiv C]^{2-}$ 的反键轨道上部分离域造成的 (§ 8.9.2)。倍半乙炔化物的效应显然比二碳化物的小。 EuC_2 和 YbC_2 的晶格半晶轴及水解性质与其它 LnC_2 不同, 这与 Eu^{II} 和 Yb^{II} 的相对稳定性有关。

镧系元素也形成化学配比为 M_3C 的富金属碳化物, 其中独立的 C 原子无序地占据类 NaCl 结构中八面体 Cl 位置的 $1/3$ 。一些锆系元素(如 Th, U, Pu)形成一碳化物 MC, 其中 NaCl 结构中所有的八面体 Cl 位置都被占据。在一些其它前过渡元素, 如 $M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W$ 中也发现有这种化学计量。最好将它们看作是填隙碳化物。在这种意义上镧系和锆系在碳化物的分类上占据过渡的位置, 正如在氢化物中一样 (§ 3.6)。

填隙碳化物是难溶的、极坚硬的、耐火的材料, 并保持了许多金属的特性(光泽、金属导电率)^{10a}。报道的熔点通常在 $3000 \sim 4000^\circ C$ 范围。填隙碳化物的名称来源于 C 原子占据金属原子密堆积晶格的八面体空隙这个事实, 但金属原子的排列不总与金属本身一致, 金属原子必须大到能产生足够的空隙以容纳 C。M 的临界半径似乎约是 135 pm, 因此, 前一段中所提到的过渡金属都具有 12-配位体, 半径 > 135 pm, 而半径更小的金属(如 Cr, Mn, Fe, Co, Ni)不形成 MC, 它们的填隙化合物有更复杂的结构(见下文)。如果 M 原子的密堆积排列是六角的 (h) 而不是立方的 (c), 那么在密堆积 M 层一侧的两个八面体空隙正处在另一侧的八面体空隙上方, 其中仅有一个被占据, 这使得化学计量成为 M_2C , 如 V_2C, Nb_2C, Ta_2C 和 W_2C 。当 M 原子按交替次序排列时, 就得到居中的化学计量值, 如 $Mo_3C_2(hcc)$ 和 $V_4O_3(hhcc)$ 。有序的缺陷

^{10a} H. H. Johansen, Recent developments in the chemistry of transition metal carbides and nitrides, *Survey of Progress in Chemistry* 8, 57~81 (1977).

NaCl-型结构也是已知的, 如 V_8C_7 和 V_6C_5 , 这表明在填隙碳化物中存在大范围的化学计量。与“离子型”碳化物不同, 填隙碳化物与水不发生反应, 一般非常惰性, 然而当加热到 1000°C 以上, 某些化合物确实与空气反应, 而且大多数可借浓 HNO_3 或 HF 降解。 WC 和 TaC 的异常坚硬和惰性, 使它们广泛用作高速切割工具。

Cr , Mn , Fe , Co 和 Ni 的碳化物数量丰富, 结构复杂, 工业价值极高, 渗碳体 Fe_3C 是钢铁中的重要组分 (§ 25.2.3)。典型的化学计量列于表 8.3 中, 然而应注意到有些相能够超过组成范围而存在。

表 8.3 某些过渡元素碳化物的化学计量

Cr_{23}C_6	Mn_{23}C_6	Fe_3C	Co_3C	Ni_3C
Cr_7C_3	Mn_{16}C_4	Fe_2C	Co_2C	
Cr_3C_2	Mn_3C			
	Mn_5C_2			
	Mn_7C_3			

这些结构, 尤其大多数富金属相, 通常与相应的富金属硼化物 (以及硅化物、锆化物、磷化物、砷化物、硫化物和硒化物) 的结构有关, 其中非金属由 M 原子形成的三角棱柱所环绕, 有 0, 1, 2 或 3 个附加的邻居在四边形棱锥面以外 (图 6.7)。如 Fe_3C (渗碳体), Mn_3C 和 Co_3B ; Mn_5C_2 和 Pd_5B_2 ; Cr_7C_3 和 Re_7B_3 。大量的三元碳化物、碳氮化物和含氧碳化物也有类似情况。

Cr , Mn , Fe , Co 和 Ni 的碳化物比前过渡元素的填隙化合物活泼得多, 它们遇稀酸, 有时甚至遇水便迅速水解给出 H_2 和烃的混合物。例如, M_3C 给出 H_2 (75%), CH_4 (15%) 和 C_2H_6 (8%) 以及少量较高级的烃。

8.5 碳的氢化物、卤化物及卤氧化物

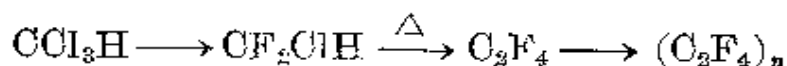
C 成链的能力 (即在化合物中自身成键) 比与 H 形成的化合物更不好说明。烃存在于石油沉积物中和其它地方, 并形成许多种类的同系物, 其中 C 原子连结成直链、支链和环。对于这些化合物及其衍生物的研究形成了有机化学学科, 在此学科的许多教科书和专业论文中有充分讨论。这个问题将在 § 9.3.7 作进一步论述, 届时会联系到其它 IV 族元素, 它们形成这样的链形化合物的能力要小得多。甲烷 CH_4 是分子化合物中四面体配位的原始模型。它的一些性质列于表 8.4 中, 与那些相应的卤化物比较, 不饱和烃, 如乙烯 (C_2H_4)、乙炔 (C_2H_2)、苯 (C_6H_6)、环辛四烯 (C_8H_8) 和碳环基如环戊二烯基 (C_5H_5) 和环庚三烯基 (C_7H_7) 对于金属是有效的配位体, 可形成许多有机金属配合物 (§ 8.9.2~§ 8.9.7)。

表 8.4 甲烷和 CX_4 的某些性质

性 质	CH_4	CF_4	CCl_4	CBr_4	CI_4
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-183.5	-183.5	-23.9	90.1	171(分解)
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-161.5	-128.5	76.7	189.5	约 130 (升华)
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.424	1.96	1.594	2.961	4.32
(在 $T^{\circ}\text{C}$ 下)	(-164 $^{\circ}$)	(-184 $^{\circ}$)	(20 $^{\circ}$)	(100 $^{\circ}$)	(20 $^{\circ}$) (s)
$-\Delta H_f^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	74.87	679.9	106.7 (g) 139.3 (l)	160 (l)	—
$\text{D}(\text{X}_3\text{C}-\text{X})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	435	515	295	235	—

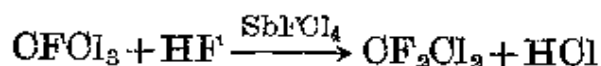
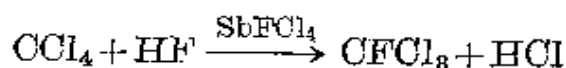
四氟甲烷 (CF_4) 是具有特殊稳定性的气体, 熔点接近于 CH_4 , 在实验室可借 SiO 和 F_2 的反应或 CO_2 , CO 或 COCl_2 与 SF_4 的氟化反应制备。工业生产则靠 F_2 对 CF_2Cl_2 或 CF_3Cl 的进攻反应或用 C 阳极电解 MF (或 MF_2)。 CF_4 纯品是在 1926 年首次得到的, 1930 年分离出 C_2F_6 , 1933 年分出 C_2F_4 , 到 1937 年才分离鉴定了各种同系列碳氟化物。由于 C—F 键的强度大 (表 8.4), 故用 F

取代 H 后热稳定性和化学惰性都大大增加, 因此碳氟化物直到 600°C 还能够抵抗酸、碱、氧化剂、还原剂以及大多数化学药品的进攻。它们既不混溶于水也不混溶于烃溶剂。当与其它基团结合时, 可使纸张、织品和纤维具有憎水性和抗染色性¹¹。四氟乙烯 (C_2F_4) 可被聚合成化学惰性的、热固性的塑料 PTFE (聚四氟乙烯), 具有极低的摩擦系数, 它正越来越多地用作非粘性厨房用具、剃须刀架和轴承的保护层。PTFE 是在有 $SbFCl_4$ 为催化剂时用 HF 将三氯甲烷部分氟化并热解而制得 C_2F_4 , 然后进一步聚合:



作为金属的配位体, C_2F_4 和其它不饱和碳氟化物与烯烃显著不同 (§ 8.9.2)。

CCl_4 是实验室和工业上普遍使用的溶剂, 有其特殊的气味, 通常借 CS_2 或 CH_4 与 Cl_2 反应制备, 因其有毒性, 所以作为溶剂的用途已有所减少, 但 CCl_4 仍然广泛用作制备“氟里昂”的中间物, 如 $CFCl_3$, CF_2Cl_2 和 CF_3Cl ¹¹:



催化剂由 HF 和 $SbCl_5$ 反应制得。氟里昂性质上独特的组合使得它们适宜作理想的冷冻剂和烟雾推进剂, 它们沸点低、粘性低、表面张力低、密度高而且无毒、不易燃、无味、化学上不活泼, 对热也是稳定的。最通常使用的是 CF_2Cl_2 , 沸点 $-29.8^\circ C$ 。在 60 年代, 市场上氟里昂及其它碳氟化物迅速增加, 仅美国 1964 年的产量就超过 200,000 吨, 1977 年产量为 2.4×10^9 喷壶。然而由于碳氟氯化物逐渐进入上层大气, 也许会通过一个复杂的化学反应消耗地

¹¹ Ref. 4, Vol. 11, pp. 1~81 (1980), Fluorine compounds, organic.

球上的臭氧层, 对此已引起人们越来越多的关注 (§ 14.1.5)。因此, 在美国, 从 1978 年 10 月 15 日起两年的周期内要逐渐淘汰这种特殊的应用。

CBr_4 是浅黄色固体, 明显地不如较轻的四卤化物稳定。其制备包括用 HBr 或 Br_2 将 CH_4 溴化或更方便地用 CCl_4 和 Al_2Br_6 在 100°C 下反应。热稳定性降低的倾向继续到 CI_4 , 它是一个亮红色晶状固体, 使人联想到 I_2 的气味。它由 CCl_4 和 EtI 之间的卤素交换反应制备, 用 AlOI_3 催化。

碳的含氧卤化物是活泼的气体或挥发性液体, 其特征是具有 C_{2v} 对称性的平面分子, 并与 BX_3 是等电子体 (§ 6.7.1)。其成键若

以所有 4 个原子扩展的分子轨道描述比以结构式 $\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{X} \end{array}$ 所示

的定域轨道来描述要好。表 8.5 中列出了一些物理性质和分子的尺寸。对这些数值无需作太多解释, 但应注意一下 XOX 角明显小于 120° (正如所预计的), 而在更对称的等电子体 BX_3 和 CO_3^{2-} 中所发现的角度是 120° ; $\text{C}-\text{Br}$ 距离异常的长, 是极早期的衍射测量结果, 有待于核对。

表 8.5 COX_2 的某些物理性质和分子尺寸

性 质	COF_2	COCl_2	COBr_2
熔点/ $^\circ\text{C}$	-114	-127.8	
沸点/ $^\circ\text{C}$	-83.1	7.6	64.5
密度($T^\circ\text{C}$)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.139(-144 $^\circ\text{C}$)	1.392(19 $^\circ\text{C}$)	
距离($\text{C}-\text{O}$)/pm	117.4	116.6	118
距离($\text{C}-\text{X}$)/pm	131.2	174.6	(205)
角度 $\text{X}-\text{C}-\text{X}$	108.0 $^\circ$	111.3 $^\circ$	(110 $\pm$ 5) $^\circ$
角度 $\text{X}-\text{C}-\text{O}$	126.0 $^\circ$	124.3 $^\circ$	约 125 $^\circ$

已知还有混合的含氧卤化物存在, 其挥发性介于母体化合物之间, 例如 COFCl (沸点 -42°C), COFBr (沸点 -20.6°C)。 COI_2 是未

知的,但 COFI 业已制得(熔点 -90°C , 沸点 23.4°C)。合成方法如下:从 COCl_2/HF 得到 COFCl ;从 CO/BrF_3 得 COFBr ;从 CO/IF_3 得 COFI ,从 $\text{CCl}_3\text{Br}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 得 COClBr 。

COF_2 可用标准氟化剂如 NaF/MeCN 或 $\text{SbF}_5/\text{SbF}_3$ 将 COCl_2 氟化制备;直接用 AgF_2 将 CO 氟化也是一种方法。 COF_2 用水迅速水解得到 CO_2 和 HX , 其它所有 COX_2 也一样。它是实用的实验室试剂,用于生产广泛的含氟有机化合物,且较重的碱金属氟化物在 MeCN 中反应可得到三氟甲氧化合物 MOCF_3 。

COCl_2 (光气) 是极毒的,应该非常小心地使用,1812年由 John Davy (Humphry Davy 爵士的兄弟)通过日光作用于 $\text{CO} + \text{Cl}_2$ 制得,由此得到这个令人惊奇的命名(希腊语 $\phi\omega\varsigma$ *phos*, 光; $-\gamma\epsilon\nu\eta\varsigma$, *-genes*, 生于)。现在它是一种重要的工业化学制品,在活性 O 催化下用两种气体 CO 和 Cl 结合以千吨的规模生产 (§ 8.2.1)。1916年曾短暂地将其用作化学战气体,但效果甚微。现在主要用于制备聚氨酯的中间物异氰酸酯。用它作为配位体(Lewis 碱),可与 AlCl_3 , SnCl_4 , SbCl_5 等形成加合物 $\text{Cl}_2\text{CO} \rightarrow \text{MCl}_n$, 它还是有用的氯化试剂,能将金属氧化物转化为高纯氯化物。它与 NH_3 反应主要形成尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 同时还有更高度浓缩的产物如脲 $\text{O}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$, 缩脲 $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$, 和氰尿酸,即环状 $[\text{CO}(\text{NH})]_3$ (§ 8.8)。

8.6 碳的氧化物及碳酸盐

碳生成两个极稳定的氧化物 CO 和 CO_2 , 三个稳定性低得多的氧化物 C_3O_2 , C_5O_2 和 C_{12}O_9 , 以及若干不稳定的或粗劣定性的氧化物包括 C_2O , C_2O_3 和非整比石墨氧化物 (§ 8.2.4)。其中 CO 和 CO_2 具有突出的重要性,其化学将在下几段中讨论,在此之前先扼要叙述若干其它化合物。

二氧化三碳 C_3O_2 , 常常称为“碳的低级氧化物”, 在化学文摘

中冗长地称为 1,2-丙二烯-1,3-二酮, 是一个有腐败气味的气体, 由丙二酸在减压下用 P_4O_{10} 于 140°C 脱水制得, 熔点 -112.5°C , 沸点 6.7°C , 在 -78°C 稳定, 室温下聚合成黄色液体。 C_3O_2 形成线型分子 ($D_{\infty h}$ 对称), 可写成 $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}=\text{O}$, 这与其原子间距

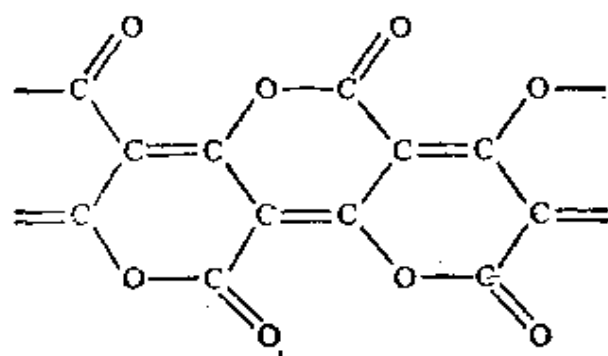


图 8.13

短相一致, $\text{O}-\text{O}$ 128 pm, $\text{C}-\text{O}$ 116 pm。 100°C 以上聚合产生鲜红色固体, 400°C 产物呈紫罗蓝色, 500°C 聚合物分解为 O 。所有这些多聚物的基本结构是多环 6 员内酯 (图 8.13)。

C_3O_2 易于再水化成丙二酸 $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, 并与 NH_3 及 HCl 反应分别得到相应的酰胺和酰氯, 即 $\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2$ 和 $\text{CH}_2(\text{COCl})_2$ 。已有报道在流动体系中的 C_3O_2 热解给出液体产物 C_5O_2 , 然而这尚有争议; 如果这个化合物被肯定, 就可推测线性链接系列 OC_nO 中的下一个成员 n 应是奇数, 正如 π 键理论所要求的。其它中等稳定的低氧化态是 C_{12}O_9 , 一种白色的能升华的固体, 是苯六酸的酸酐 (图 8.14)。

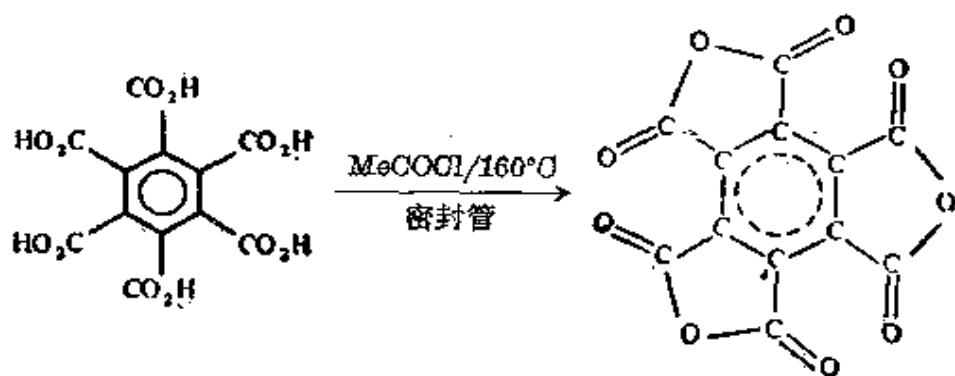


图 8.14

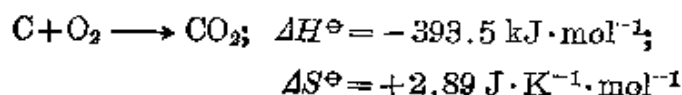
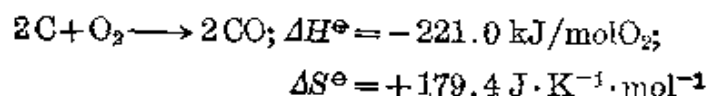
C在有限量的氧气中或空气中直接氧化成CO,充足供氧时产生CO₂。这些熟悉气体的一些性质列于表8.6中C—O₂键的强度大,使这些分子有相当大的热稳定性,然而此种化合物在化学性质上还是相当活泼的,许多反应具有重要的工业价值,其中一些在专栏中更详细地讨论。

表8.6 CO, CO₂和C₃O₂的某些性质

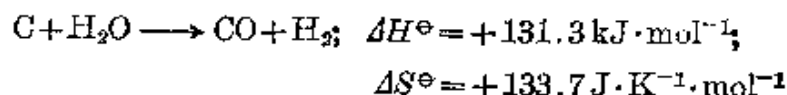
性 质	CO	CO ₂	C ₃ O ₂
熔点/°C	-205.1	-56.6(0.53 MPa)	-112.5
沸点/°C	-191.5	-78.5(升华)	6.7
$\Delta H_f^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-110.5	-393.5	+97.8
距离 (C—O)/pm	113.8	116.3	116
距离 (O—C)/pm	—	—	128
$D(\text{C—O})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	1070.3	531.4	—

工业上氧和氧化物与碳的重要反应

一氧化碳以发生炉煤气或水煤气的形式广泛作为燃料使用,用焦炭还原法从金属氧化物中分离许多金属的过程中也有CO形成。发生炉煤气是将空气从红热的焦炭上吹过而得到,组成约为CO 25%, CO₂ 4%和N₂ 70%,同时还有痕量的H₂, CH₄和O₂。在生产中所发生的反应是:

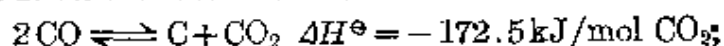


水煤气是靠将蒸汽吹过红热焦炭生成,组成约为H₂ 50%, CO 40%, CO₂ 5%和N₂+CH₄ 5%。用水进行C的氧化是强吸热过程:



结果使焦炭冷却下来,故必须由流动的空气间歇代替蒸汽使焦炭再加热。

高温下,尤其存在金属催化剂时,CO可逆地歧化^①:



$$\Delta S^\ominus = -176.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

CO的平衡浓度于550°C时为10%,1000°C时为99%。因为这个反应系统中气体分子数减少,所以伴随着较大的熵减。记住 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$,这意味着温度越高逆反应变得越有利。关于形成CO和CO₂的热力学数据可以用Ellingham图示出(见图A)。图中以每摩尔O₂反应的标准自由能变化作为绝对温度的函数:

C氧化到CO导致气体分子数增加,所以伴随着大的熵增,在高温下有利。相反,氧化到CO₂,气体分子数不变,熵基本不变($\Delta S^\ominus = 2.93 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$),即自由能几乎不受温度影响。两条线(对于CO氧化到CO₂)交于983 K,因此在这个温度下歧化反应的 ΔG 为零。图中也包括一些代表性金属氧化的 ΔG 图(每摩尔O₂)。图的左侧($T=0\text{K}$ 时) $\Delta G = \Delta H$,元素的次序近似等于电化学次序。大多数线的斜率是类似的,相当于消耗1 mol 气体O₂。在相变温度或金属的熔点时斜率发生微小变化。斜率的急剧上升标志着金属的沸点。例如,对于MgO(s),在Mg的沸点时,斜率急剧上升3倍,因为高于这个温度时,反应中消耗了3个气体质点(2Mg+O₂)而不是1个(O₂)。

在提炼冶金中,这种图对一些信息的整理具有重要价值¹²。例如,图中清楚表明:在710°C以下(983 K)碳转换为CO₂不生成CO时,碳是强还原剂,而在此温度以上则不然。再如,当 ΔG 为负值时,将发生用碳还原金属氧化物的反应。温度越高,这种还原反应变得可能性越大。Zn(和Cd)能在相当低的温度下被还原而MgO只能在温度接近2000 K时才被还原。然而应该引起注意,在预计这样的反应结果时,由于金属形成碳化物(如Cr, Ti),有一

① 现在已经表明,所有压力下,相当宽的温度范围内,CO₂直接分解为CO和O₂而不沉淀出碳^{11a}。 $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$,例如,10³ Pa下温度范围是250~370°C,0.1 MPa下是320~480°C,10 MPa下是405~630°C。上述情况下若温度更高些,也会生成C,但总是有一些O₂存在。

^{11a} M. H. Lietzke and G. Mullins, Thermal decomposition of carbon dioxide, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 1769~71(1981).

¹² C. B. Alcock, *Principles of Pyrometallurgy*, Academic Press, London, 1976, 348pp.

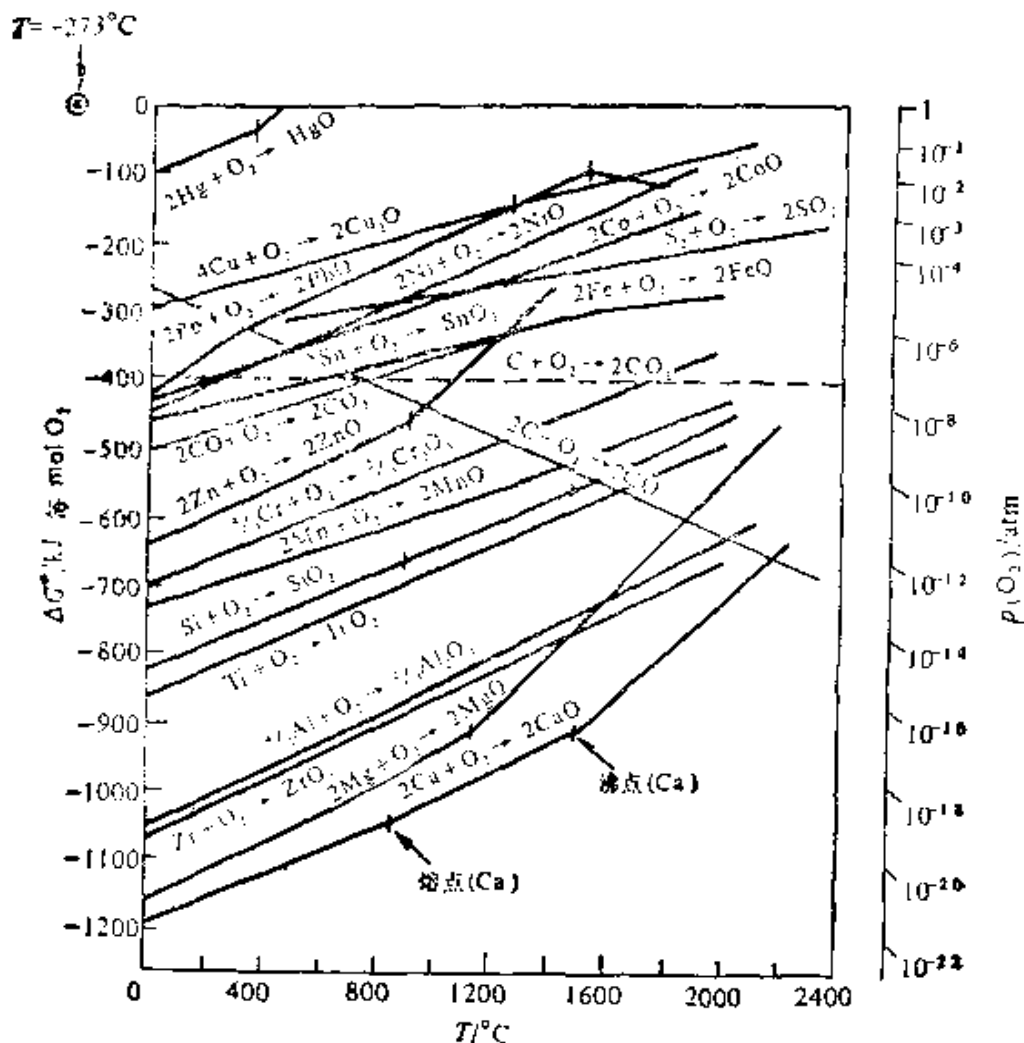


图 A 金属氧化物生成自由能 Ellingham 图

[(在 F. D. Richardson 和 J. H. E. Jeffes 后, *J. Iron Steel Inst.* 160, 261 (1948).) 给定温度下指定的 M—MO 体系中氧分解压力可通过将左上方的 ⊙ 与 M—MO 自由能线上合适的点连结起来, 然后外推到右手相应于 $p(\text{O}_2)$ (atm) 的纵坐标刻度上而得到。]

些合理的还原反应并不能使用。从图中也能得到各种金属氧化物的氧分解压力达到某个给定值时的温度, 因为 $-\Delta G = RT \ln K_p$ [对于所考虑的反应 $= 2.303 RT \log \{p(\text{O}_2)/\text{atm}\}$] 遵循: 从点 ⊙ ($\Delta G = 0$, $T = 0$) 到图的右边上合适的刻度所连接起来的直线截取所需温度下被考虑元素的自由能线。(要使你自已相信这种描述是近似正确的需包含了什么假设?)。

键的性质, 尤其在 CO 中的键, 已引起特别关注, 因为碳有异常的配位数(1)和氧化态(+2), 这在 § 8.9.1 结合金属-羰基配合

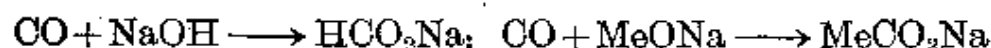
物来讨论。

纯 CO 可用浓 H_2SO_4 于约 140°C 使甲酸脱水以实验室规模制备。CO 是无色、无味、可燃的气体, 由于它能与血红蛋白形成配合物, 其稳定性比氧-血红蛋白配合物高 300 多倍, 所以具有比较高的毒性 (§ 25.3.5); 它使得血液中红血球传递氧的功能受到抑制, 能够导致失去知觉或死亡, 然而轻微的中毒在新鲜空气中便可迅速并彻底恢复, 其毒效不累积。CO 能将水溶液中的 PdCl_2 还原成金属 Pd, 借此可检验 CO:

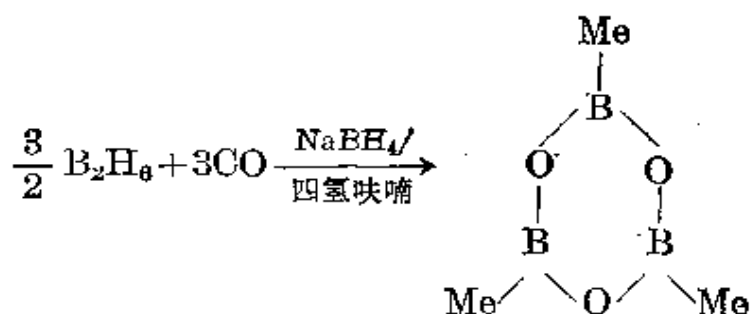


定量的 CO 测定取决于从 I_2O_5 中释放的 I_2 或(不存在 C_2H_2 时)被 CuCl 的酸性溶液吸收形成加合物 $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]$ 。

CO 在高温下与碱金属氢氧化物反应形成甲酸盐, 与甲氧化物反应生成乙酸盐:

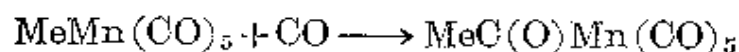


在液 NH_3 中与碱金属反应导致还原性偶合得到无色晶体盐 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_2$, 含有线型基团 $\text{NaOO}\equiv\text{CONa}$, 堆积成链状。CO 与 Cl_2 和 Br_2 反应给出 COX_2 (§ 8.5), 与液态 S 反应生成 COS。它在高压下分解 B_2H_6 得到“对称的”加合物 BH_3CO (§ 6.4.4), 但存在 NaBH_4 /四氢呋喃时, 则反应采取不同的途径生成 *B*-三甲基硼氧烷:



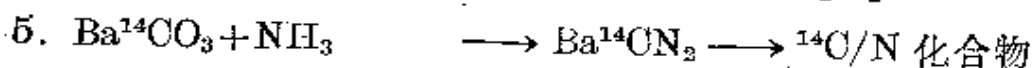
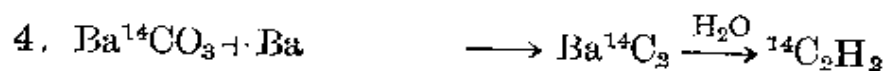
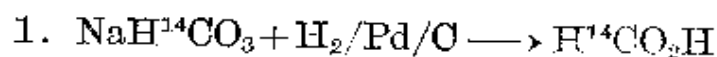
若用 BR_3 , CO 逐级插入, 最终相当于三烷基甲基硼氧烷 $(\text{R}_3\text{CBO})_3$ 。有其它试剂存在时, 可能得到别的产物, 如: 有碱金属氢氧化物存

在则产生 R_3COH ; 与水反应, 随后再与碱性过氧化物反应产生 R_2CO ; 与碱性 $NaBH_4$ 产生 RCH_2OH (§ 6.4.4)。CO 也能插入到 $M-C$ 键中: ($M=Mo, W; Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt$):

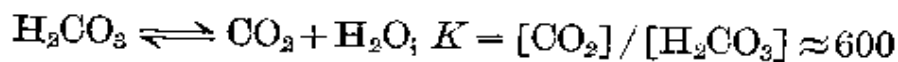


CO 作为配位体的化学以及金属羰合物化学将在 § 8.9.1 中详细讨论。在许多种有机化合物的工业规模的催化生产中, CO 是关键的媒介^{13, 13a, 13b}。

CO_2 比 CO 的挥发性小得多 (§ 8.6), 是主要工业化学制品, 其用途偶尔是化学性的, 但更通常的是根据其性质作为冷冻剂, 惰性气氛或在饮料及泡沫塑料中作为碳化(生气)剂(见专栏)。化学上更感兴趣的是从 $^{14}CO_2$ 合成放射性 ^{14}C 化合物, $^{14}CO_2$ 可作成碳酸盐来方便地储存。在核反应中由氮化物或硝酸盐的 (n, p) 反应能够产生 ^{14}C (见 § 31.2.2)。现在已有 500 多种由 ^{14}C 特殊标记的化合物作为商品, 许多合成反应是由下列反应之一一起始的:



当 CO_2 溶解于 $25^\circ C$ 水中时, 仅部分地按下列平衡水合成碳酸:

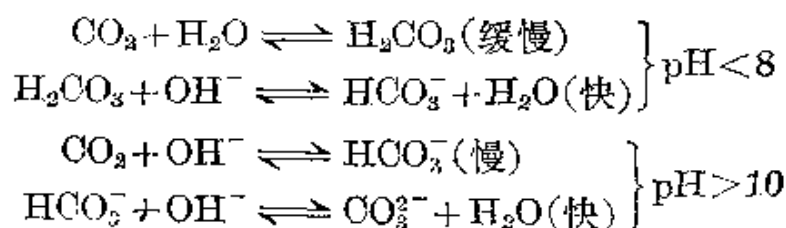


¹³ Ref. 4, Vol. 4, Carbon monoxide, pp. 772~93; Carbonyls, pp. 794~814.

^{13a} R. L. Pruett, Hydroformylation, *Adv. Organometallic Chem.* **17**, 1~60 (1979).

^{13b} C. Masters, The Fischer-Tropsch Reaction, *Adv. Organometallic Chem.* **17**, 61~103 (1979).

由于一些反应慢并与 pH 有依赖关系, 该体系中酸碱行为的分析进一步复杂化, 这些反应包括:



pH 8~10 范围内, 两套平衡都是重要的, 碳酸的表观离解常数为:

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3] \\ = 4.45 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因为 $[\text{CO}_2]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = K \approx 600$, 那么真正的离解常数是:

$$K_a = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] \\ = K_1(1 + K) \approx 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$$

此值是在从酸的结构 $(\text{HO})_2\text{CO}$ 预计的范围之内 (§ 3.4.1)。第二离解常数为:

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] \\ = 4.84 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

水合物 $\text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 可在 0°C 和 $p(\text{CO}_2)$ 约为 4.6 MPa 下从水溶液中结晶出来。

CO_2 的配位化学决不象 CO (§ 8.9.1) 那样丰富, 但近来已公布了一些令人激动的进展¹⁴。1969 年 M. E. Volpin 小组宣布了第一批过渡金属与 CO_2 的配合物: CO_2 从 Rh 和 Ni 配合物中取代叔膦或 N_2 配位体得到双核产物, 确切的结构尚未确定。还从

¹⁴ M. E. Volpin and I. S. Kolomnikov, The reactions of organometallic compounds with carbon dioxide, *Organometallic Reactions* 5, 313~86 (1975). 关于分离 CO_2 -过渡金属加合物的进一步的参考文献见 R. L. Harlow, J. B. Kinney, and T. Herskovitz, *JCS Chem. Comm.* 1980, 813~14, 也参见 G. S. Bristow, P. B. Hitchcock, and M. F. Lappert, A novel carbon dioxide complex: Synthesis and crystal structure of $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\eta^2\text{-CO}_2)]$, *JCS Chem. Comm.* 1981, 1145~46.

[Co(N₂)(PPh₃)₃] 中取代 N₂ 得到 [Co(CO₂)(PPh₃)₃]。Ni⁰ 配合物 [Ni(PEt₃)₄] (紫) 和 [Ni(PBu₃)₄] (红) 于室温下在甲苯中与 CO₂ (0.1MPa) 反应给出黄色配合物 [Ni(CO₂)L₃]。配合物的结构由 X-射线衍射分析确定与 P(C₆H₁₁)₃ 的结构类似。其特征是假 3-配位 Ni 原子 μ-键合到弯曲 CO₂ 配位体上, 如图 8.15 所示。其等电子体 Rh^I 似乎形成两种形式的配合物: 一种是桔红色系列 [Rh(CO₂)

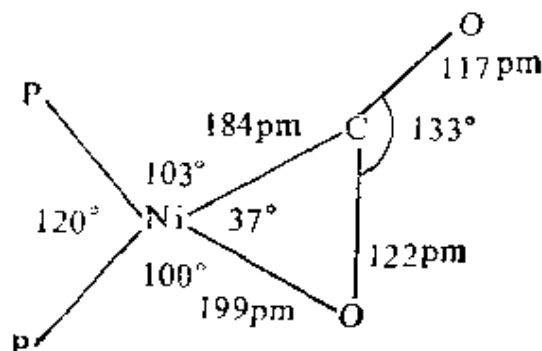
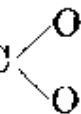


图 8.15 配合物 [Ni(CO₂)
{P(C₆H₁₁)₃}₂] 0.75 C₆H₅Me
中 Ni 原子的配位

CHL₂] (L = 叔膦) 具有图 8.15 中的 μ-键合弯曲 CO₂ 结构。另一种是稳定性略差的黄色系列 [Rh(CO₂)CHL₃], 认为含有配位体构型 Rh—C 。一个早期 (1965 年) 认为含有 CO₂ 作为配位体的 Pt 化合物后来发现其形成需要 O₂ 的存在, 实际上是新的双齿碳酸配合物 (图 8.16) ①。

① CO₃²⁻ 配位体既可做双齿配位体也可作桥式配位体, 正如最近研究的配合阳离子 [(CuL₂)₂(μ-CO₃)]²⁺ 中存在的那样, 其中 L 是三齿大环三氮配位体 [结构 (a)]^{14a}, 以及在双核分子配合物 [{CuCl(Me₂NCH₂CH₂CH₂NMe₂)₂(μ-CO₃)] 中 [结构 (b)]^{14b}。这种配合模式赋予这些 Cu^{II} 配合物某些不寻常的性质, 包括抗磁性。

^{14a} A. R. Davis, F. W. P. Einstein, N. F. Curtis, and J. W. L. Martin, A novel mode of carbonate binding. Structure of spin-paired μ-carbonato-bis (2, 4, 4, 7-tetramethyl-1, 5, 9-triazacyclododec-1-ene) dicopper (II) perchlorate, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6259~60 (1978).

^{14b} M. R. Churchill, G. Davies M. A. El-Sayed, M. F. El-Shazly, J. P. Hutchinson, M. Rapich, and K. O. Watkins, Synthesis, physical properties, and structural characterization of μ-carbonato-dichlorobis (N, N, N', N'-tetramethyl-1, 3-propanediamine) dicopper (II), [LCuCl(CO₃)ClCuL], a diamagnetic initiator for the oxidative coupling of phenols by dioxygen, *Inorg. Chem.* **18**, 2296~2300 (1979).

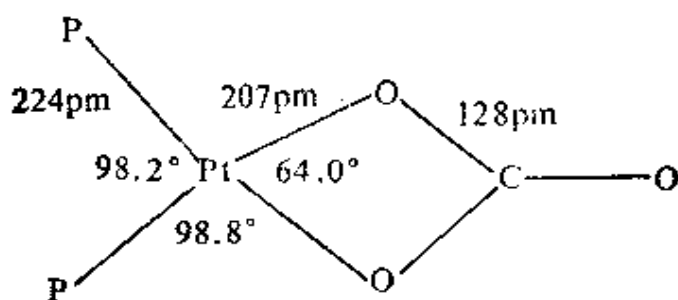
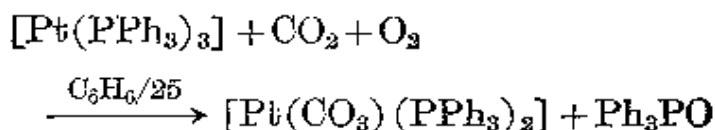
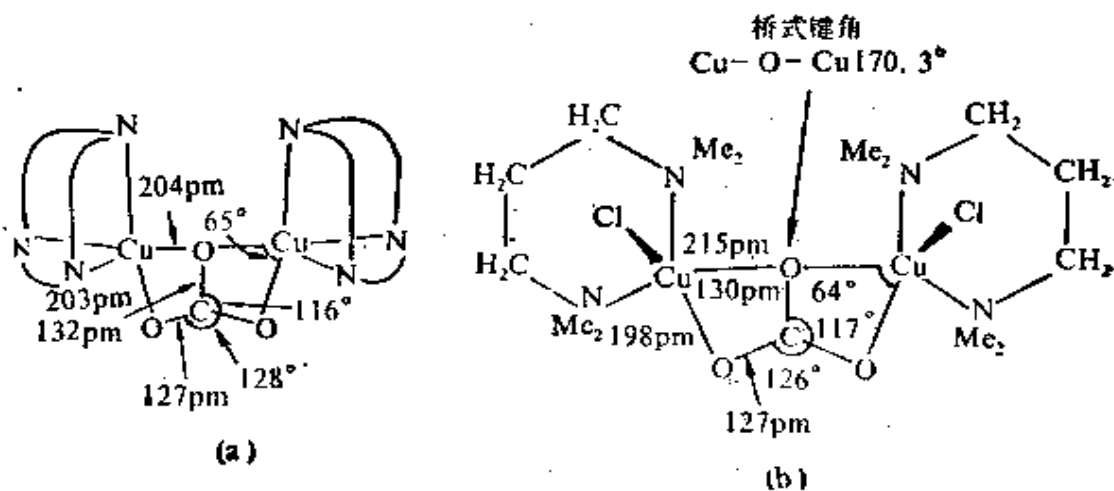


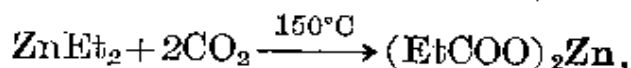
图 8.16 配合物 $[\text{Pt}(\text{CO}_3)(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 中 Pt 原子的配位



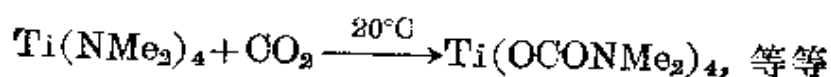
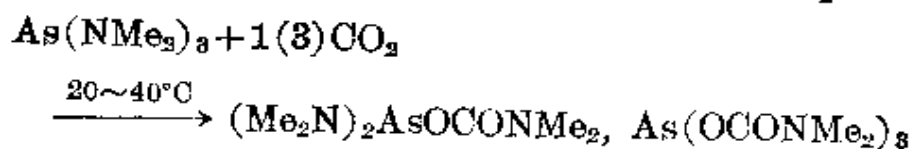
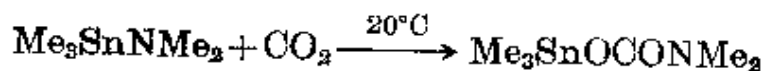
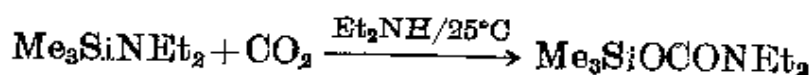
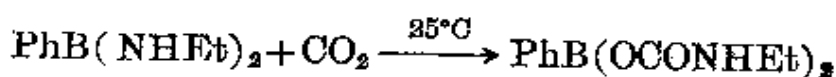
如果起始物质含 $\text{M}-\text{H}$ 或 $\text{M}-\text{C}$ 键, 由于 CO_2 插入反应的可能性, 会引起进一步的复杂情况。例如, $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ 和 $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_4]$ 反应都得到甲酸盐; 已知对于 $\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$, CO_2 是类似地插入到 $\text{M}-\text{H}$ 中。这些“正常的”插入反应与按照键的极性 $\text{M}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ 和 $\text{O}^{\delta-}=\text{C}^{\delta+}=\text{O}$ 推测的相一致, 但偶然地也会发生“反常的”插入反应而得到金属羧酸 $\text{M}-\text{COOH}$ 。同样地, 正常的插入到 $\text{M}-\text{C}$ 产生烷基羧酸酯 $\text{M}-\text{OOCR}$, 然而有时得到金属酸酯 $\text{M}-\text{COOR}$ 。此类反应与催化有明显的牵连, 目前正有些人对此进行积极研究。



自从 V. Grignard 1901年 (§ 5.3.5) 首次发表其论文, CO_2 插入于 $\text{M}-\text{C}$ 键就已众人皆知。有机- Li (和其它 M^{I} 及 M^{II}) 也极激烈地反应生成羧酸盐, 如 RCO_2Li , $(\text{RCO}_2)_2\text{Be}$, 等等。而二烷基锌和 CO_2 的反应性则低得多, 如:

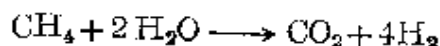


有机- Cd 和- Hg 化合物的反应性更低。与 AlR_3 反应, 在室温下有一个 CO_2 插入, 在 220°C 于压力下插入第二个, 分别得到 $\text{R}_2\text{Al}(\text{OOCR})$ 和 $\text{RAl}(\text{OOCR})_2$ 。 $\text{B}-\text{C}$, $\text{Si}-\text{C}$, $\text{Ge}-\text{C}$ 和 $\text{Sn}-\text{C}$ 键对 CO_2 是相当惰性的, 但这些元素和 N 形成的键中则易于插入 CO_2 , 举几个例子如下:

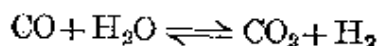


CO_2 的生产和使用

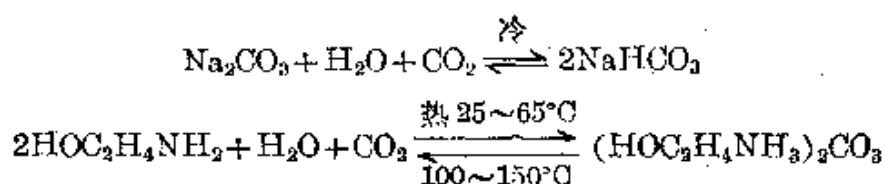
小量的 CO_2 可借酸对碳酸盐的作用而得到。工业规模的 CO_2 主要来源是合成氨反应的一个副产物。合成氨所需要的 H_2 或由催化反应产生:



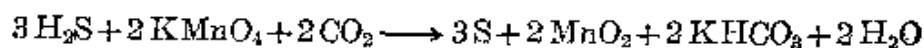
或由水煤气转换反应产生:



从含碳燃料燃烧所得的烟道气中, 从发酵过程中, 以及石灰石的煅烧中也可经济地将 CO_2 回收。回收或者用 Na_2CO_3 水溶液或者用氨基乙醇 (Girbotol 过程) 的可逆吸收:



在一些地方, CO_2 可以从天然气井中得到。用 KMnO_4 饱和的缓冲碱溶液的氧化法可除去 H_2S 杂质, 反应为:



CO_2 生产规模近年来迅速增大, 1980 年仅美国一家就超过 3300 万吨。

CO_2 最广泛的应用是作为冷冻剂, 约 52% 的产品以这种方式消耗掉。在其三相点 -56.6°C 和临界点 $+31.0^\circ\text{C}$ (7.628 MPa) 之间的任何温度下都可使 CO_2 液化。液化时将气体先加压到 7.6 MPa 然后水冷到室温, 或者预先冷却到约 -15°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) 然后加压到 1.545 MPa。通过液体 CO_2 从钢瓶中膨胀出来得到“雪花”, 然后机械压缩进合适大小的部件中即得到固体 CO_2 。20 多年前, 大量的 CO_2 冷冻剂以固体 CO_2 形式存在, 但从 1960 年起, 由于液体 CO_2 的生产成本低以及便于运输和计量, 其产量已超过固体形式, 表 8.7 中列出了一些典型的生产数字。

表 8.7 美国 CO_2 的产量

CO_2 产量/千吨	1955	1960	1962	1977
固 体	520	426	406	340
液体和气体	185	432	523	1660
总 量	705	858	928	2000

固体 CO_2 用作冰淇淋、肉类和冷冻食品的致冷剂, 并且用作一种方便的实验室冷冻剂和致冷剂。液体 CO_2 广泛用于增加低熔点金属(以及汉堡肉)的可磨碎性, 并用于载重卡车和机动有轨车的迅速冷却, 还用于救生筏充气, 灭火器和煤矿的鼓风套中。作为碳氯氟气溶胶推进剂的代用品是一种日益重要的应用, 然而这种应用决不会消耗大量的气体, 因为在每桶①中的用量是极少的。

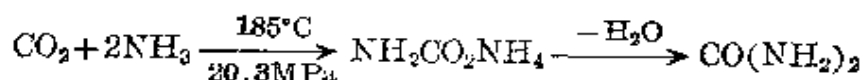
气体 CO_2 广泛用于含碳酸盐软饮料中, 仅这项用途就占产量的 25%②,

① 每桶折合公制约 119.33 L (译者注)。

② 从美国的统计数字可以得到关于充碳酸气饮料的庞大消耗的一些概念, 1975 年所生产的箱数[240 ml (即 8 盎司)罐或瓶]是 3916000000, 即人均 439 瓶。

其它准化学应用是在气体净化方面及作为焊接时的惰性保护气体,作为苛性碱和碱性废水的中和剂。还有少量用于制造水杨酸钠、碱式碳酸铅(“白铅”)以及各种碳酸盐如 M_2CO_3 和 $M'HCO_3$ ($M' = Na, K, NH_4$ 等)。

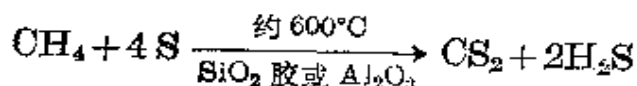
现在大量的 CO_2 用于通过氨基甲酰胺制造尿素:



尿素用于制造尿-醛塑料和树脂,以及一种日渐增长的用途,作为氮肥(N 46.7%)。尿素易溶于 H_2O (20°C 时每 100 g 溶液溶 51.6g),并极缓慢地水解,第一步为氨基甲酰氨,然后变为 $(NH_4)_2CO_3$; 这是其用作肥料的基础。尿素的世界产量 1970 年为 650 万吨。

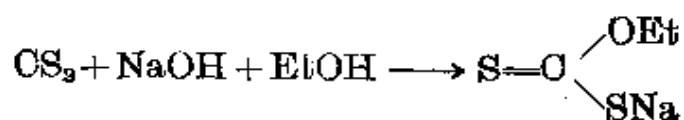
8.7 碳的硫属化合物及其相关化合物

碳形成几种硫化物。 CS (不同于 CO)甚至在 $-196^\circ C$ 也是一种不稳定的反应基;它与其它硫属元素及卤素反应得到 $CSSe$, $CSTe$ 和 CSX_2 , 是通过对 CS_2 蒸汽高频放电作用而形成的。将电荷或电弧通入 CS_2 液体或气体中产生 C_3S_2 , 它是一种红色液体,熔点 $-5^\circ C$, 室温下缓慢聚合(参见 C_3O_2)。至今最重要的硫化物 CS_2 是无色易挥发的可燃液体(熔点 $-111.6^\circ C$, 沸点 $46.25^\circ C$, 闪点 $-30^\circ C$, 自燃温度 $100^\circ C$, 在空气中的爆炸界限 1.25~50%)。不纯的样品含有有机杂质,有恶臭味,几乎令人作呕,但是纯的液体有一种令人愉快的幽雅气味。它极毒,对神经系统 and 大脑能造成严重损害。过去, CS_2 是由 S 蒸气和焦炭在铁罐或钢的甑瓶中于 $750 \sim 1000^\circ C$ 直接合成的,但自从 20 世纪 50 年代初期,已有更好的合成方法,即硫与天然气之间的直接反应:



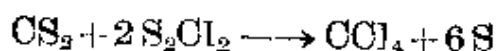
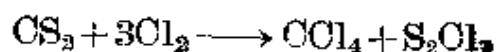
1976 年世界产量超过 100 万吨,主要的工业用途是制造粘液丝(30~50%),赛璐玢膜(15%)(见下文)和 CCl_4 (15~30%),依各国的具体情况而异。

CS₂ 与碱的水溶液反应给出 M₂CO₃ 和三硫代碳酸盐 M₂CS₃ 的混合物, 与 NH₃ 反应得到双硫代氨基甲酸胺 NH₄[H₂NCS₂]; 更强化的条件下, 在 Al₂O₃ 存在时, 产物是 NH₄CNS, 此产物能在 160°C 时异构化为硫脲 (NH₂)₂CS。CS₂ 与水本身只能勉强反应, 在 200°C 产生 COS, 更高温度下则产生 H₂S + CO₂; 许多其它含氧化合物可将 CS₂ 转换为 COS, 如 MgO, SO₃, HSO₃Cl 和尿素。二硫化碳的 EtOH 溶液与 NaOH 水溶液反应生成乙基二硫代碳酸钠(黄原酸盐):



当上述反应中的乙醇被纤维素取代时, 就得到黄原酸钠纤维, 它溶解在碱的水溶液中得到粘胶溶液(粘胶纤维), 往此溶液中加入酸可使纤维素再生(重构)并得到粘液丝或者赛璐玢。三硫代碳酸根 (CS₃²⁻)、二硫代碳酸根 (COS₂²⁻)、黄原酸根 (CS₂OR⁻)、二硫代氨基甲酸根 (CS₂NR₂⁻) 和 1, 2-二硫醇根有广泛的配位化学, 业已有人综述¹⁵。

CS₂ 的氯化, 当由 Fe/FeCl₃ 催化时, 以两步进行:



I₂ 作为催化剂时, 主要产物是全氯甲硫醇 (Cl₃CSOI), 用 F₂ 催化时, 产物取决于所用的条件, 典型产物是 SF₄, SF₆, S₂F₁₀,

¹⁵ G. D. Thorn and R. A. Ludwig, *The Dithiocarbamates and Related Compounds*, Elsevier 1962, 298 pp. J. A. McCleverty, Metal 1, 2-dithiolene and related complexes, *Prog. Inorg. Chem.* **10**, 49~231 (1968) (188 篇文献) D. Coucevanis, The chemistry of the dithio acid and 1, 1-dithiolate complexes, *Prog. Inorg. Chem.* **11**, 233~271 (1970) (516 refs.). R. E. Eisenberg, Structural systematics of 1, 1-and 1, 2-dithiolate chelates, *Prog. Inorg. Chem.* **12**, 295~369 (1971) (173 篇文献)。

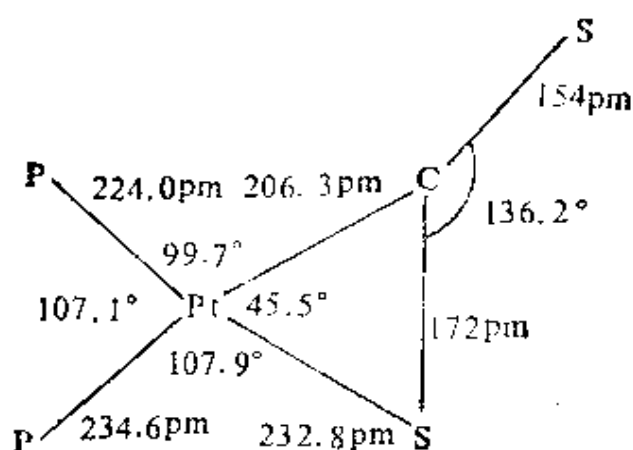
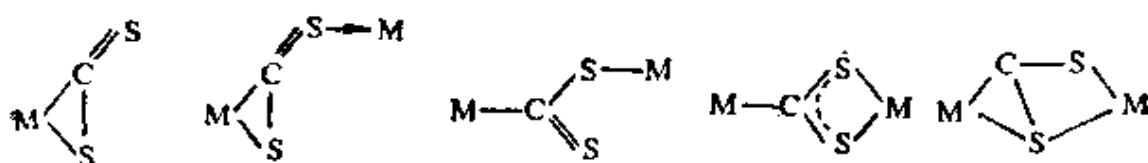


图 8.17 $[\text{Pt}(\text{OS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ 中有关 Pt 原子的配位

$\text{F}_2\text{C}(\text{SF}_3)_2$, $\text{F}_2\text{C}(\text{SF}_5)_2$, F_3CSF_5 和 $\text{F}_3\text{SCF}_2\text{SF}_5$ 。

CS_2 在形成配合物和进行插入反应方面比 CO_2 的反应性强，此领域由 G. Wilkinson 和其小组于 1966 年开创，他们当时证明 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ 与 CS_2 在室温下迅速反应并定量地给出橙色针状 $[\text{Pt}(\text{OS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ 结晶，熔点 170°C 。由 X-射线晶体衍射分析所揭示的结构如图 8.17 所示。弯曲 OS_2 配位体的几何形状与此分子的第一激发态类似，而且 OS_2 几乎与 PtP_2 共平面（双面角为 60° ）。其成键被认为是涉及了一个电子的转移，这种转移通过 Pt 作为媒介从配位体的最高充满 πMO 到最低反键 MO ，而且可认为 Pt 是从 Pt^0 氧化到 Pt^{II} 。然而两个 Pt—P 距离的极不相同和键角极大偏离 90° ，强烈表明以简单的定域理论来描述如此复杂物质的成键是不够的。橙色配合物 $[\text{Pd}(\text{OS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ 与上述 Pt 配合物同结构，进一步研究还得到了深绿色 $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{OS}_2)]$ 、双聚体 $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\mu\text{-OS}_2)_2\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ ，以及各种各样 CS_2 与 Fe, Ru, Rh 和 Ir 的配合物。深红色配合物 $[\text{Rh}(\text{OS}_2)_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 也许包含拟八面体 Rh^{III} ，具有一个如上所述的 η^2 -键合的 CS_2 配位体和另一个通过单 S 原子 σ -键合的配位体。关于 CS_2 ，现在已了解到大量的 η^1 , η^2 和桥键配位模型，如下所

示^{15a};

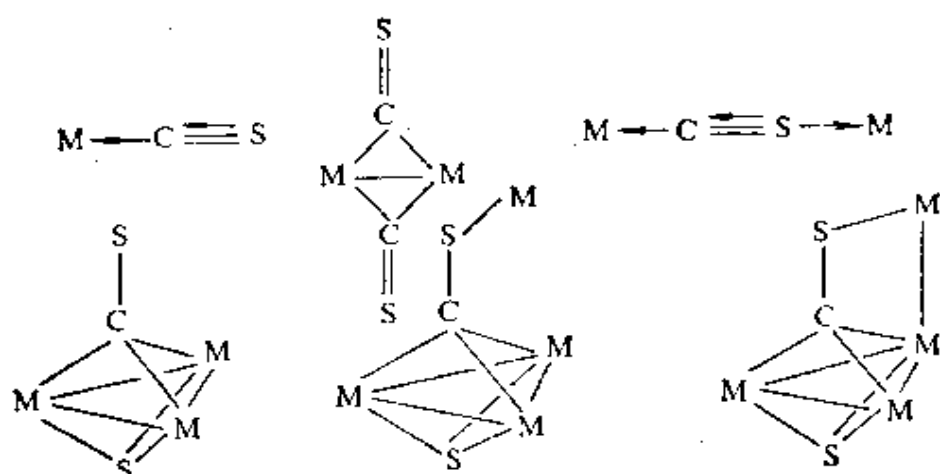


对于所有能进行 CO_2 插入的元素 (§ 8.6) 都能进行 OS_2 的插入反应, 并且对于包含 Sb^{III} , Zr^{IV} , Nb^{V} , Ta^{V} 等的 $\text{M}-\text{N}$ 键也能插入。

稳定的硫(代)羰基配合物含有难以捉摸的 OS 配位体, 现在也被确定并已了解其配位模型, 包括终端、桥式和多配位点, 如下所示^{15b}:

^{15a} T. G. Southern, U. Oehmichen, J. Y. Le Marouille, H. Le Bozec, D. Grandjean, and P. H. Dixneuf, Use of organometallic ligands in the synthesis of OS_2 -bridged heterodinuclear complexes. X-ray structure of $[(\text{PhMe}_2\text{P})_2(\text{CO})_2\text{FeOS}_2\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]$, *Inorg. Chem.* **19**, 2976~80 (1980). 在此日益发展的领域里, 涉及近来重要论文的其它文献有: G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-VILLA, and C. Guestini, *JCS Dalton*, 1979, 1612~17. P. Conway, S. M. Grant, and A. R. Manning, *JCS Dalton* 1979, 1920~4. P. J. Vergamini and P. G. Eller, *Inorg. Chim. Acta* **34**, L291~L292 (1979). C. Bianchini, A. Meli, A. Orlandini, and L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* **35**, L375~L376 (1979). C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, A. Orlandini, and L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)*, **18**, 673~4 (1979). C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, A. Orlandini, and L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **19**, 2968~75 (1980). W. P. Fehlhammer and H. Stolzenberg, *Inorg. Chim. Acta* **44**, L151~L152 (1980). P. V. Broadhurst, B. F. G. Johnson, J. Lewis, and P. R. Raithby, *JCS Chem. Comm.* 1982, 140~41, 其中有参考文献。

^{15b} I. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* **10**, 359~65 (1977). P. V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.* **23**, 183~220 (1977) (也包括 OS_2 配合物) H. Werner and K. Leonhard, *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)*, **18**, 627~8 (1979). H. Herberhold and P. D. Smith, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **18**, 691~2 (1979). W. W. Greaves, R. J. Angelici, B. J. Helland, R. Klima, and R. A. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7618~20 (1979). F. Farone, G. Tresoldi, and G. A. Loprete, *JCS Dalton* 1979, 933~7; *JCS Dalton* 1979, 1053~6. P. V. Broadhurst, B. F. G. Johnson, J. Lewis, and R. W. Raithby, *JCS Chem. Comm.* 1980, 812~13; *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3198~3200 (1981). 其中有参考文献。



同样地, CSe 和 CTe 的配合物也已检定出来^{15c}。

8.8 氰化物及其它碳氮化合物

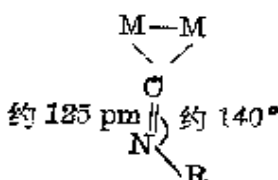
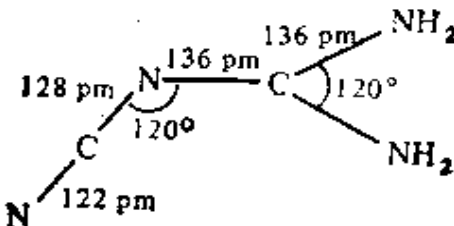
含有 CN 基的化合物的化学是广泛和多种多样的, 表 8.8 中列出了将要讨论的化合物的类型, 其中也总结了一些基本的结构信息。名称“氰化物”, “氰”等等是指形成深蓝色色素的性质, 例如与铁盐形成普鲁士蓝(希腊语 *κύανος*, *cyanos*, 深蓝)。

与含有 CN 基化合物的化学密切相关的一个有用题目是拟卤素的概念, 它是在 1925 年从某些结合紧密的、一价的基团如 CN, OCN, SCN, SeCN(以及 N_3 等)中引出的术语。这些基团能够形成阴离子 X^- , 氢酸 HX, 有时形成中性分子 X_2 , XY 等。CN⁻ 是 O_2^- (§ 8.4) 和几个值得注意的配位体如 CO, N_2 及 NO^+ 的等电子体, 认识到这点也是有用的。与此类似, 氰酸根 OCN⁻ 与 CO_2 , N_3^- , 雷酸根 (CNO⁻) 等等也是等电子体。

氰, (CN)₂, 是无色有毒气体(象 HCN), 熔点 -27.9°C , 沸点

^{15c} G. R. Clark, K. Marsden, W. R. Roper, and L. J. Wright, Carbonyl, thiocarbonyl, selenocarbonyl, and tellurocarbonyl complexes derived from a dichlorocarbene complex of osmium, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1206~7 (1981). J. -P. Battioni, D. Mansuy, and J. -O. Chottard, A new route to selenocarbonyl-transition-metal complexes, *Inorg. Chem.* **19**, 791~792 (1980).

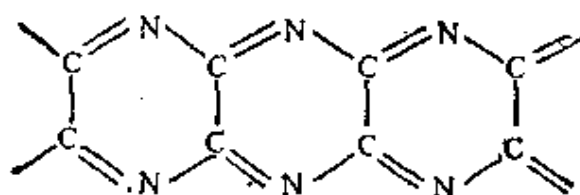
表 8.8 含有 CN-基的某些化合物

命 名	习惯式	$r(\text{C}-\text{N})/\text{pm}$	注 释(a)
氰	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	115	线型; $r(\text{C}-\text{C})$ 138 pm (短)
仲氰	$(\text{CN})_2$		无挥发性聚合物, 见正文
氢氰酸	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	115.6	线型; $r(\text{C}-\text{H})$ 106.5 pm
氰根	$(\text{C}\equiv\text{N})^-$	116	在 MCN 中“自由转动”时 r 有效 192 pm
氰化物	$\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}$	115.8	线型: $r(\text{C}-\text{O})$ 146.0 pm
(腈)	$(\text{R}-\text{C}\equiv\text{N})$		(对于 MeCN)
异氰化物	$\text{R}-\text{N}=\text{C}$	116.7	线型, $r(\text{H}_3\text{C}-\text{N})$ 142.6 pm (对 MeNO), 配位的异氰化物是 略略弯曲的, 如 $[\text{M}(\leftarrow\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)_6]$, 角 ONC 173°, $r(\text{C}=\text{N})$ 117.6 pm; 桥式模型也已知, 如:
			
氰卤化物	$\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$	116	线型
(卤素氰化物)			
氨基氰	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	115	线型 NCN: $r(\text{C}-\text{NH}_2)$ 131 pm
双氰胺	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$	122~136	
脲化合物	$\{-\text{C}(\text{X})=\text{N}-\}_3$	134	环状三聚物, X=卤素、OH、 NH ₂
氰酸根	$[\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}]^-$	约 121	线型
异氰酸酯	$\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	120	线型 NCO, $\angle\text{RNC}\sim 126^\circ$
雷酸根离子	$\text{>O}-\text{N}-\text{O}^-$	109	线型; AgONO 的另一种形式, $r(\text{O}-\text{N})$ 113 pm
硫氰酸根	$(\text{S}-\text{C}\equiv\text{N})^-$	115	线型

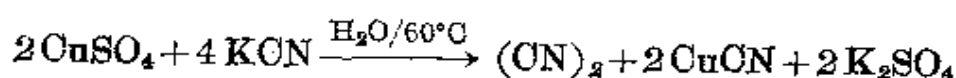
(续表)

命 名	习惯式	$r(\text{C}-\text{N})/\text{pm}$	注 释
硫氰酸盐	$\text{R}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$	116	线型 NCS, 在 MeSCN 中, $\angle\text{RSC}100^\circ$
	$(\text{M}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N})$		$\angle\text{MSC}$ 可变 ($80\sim107^\circ$)
异硫氰酸盐	$\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	133	线型 NCS; 在 HNCS 中, $\angle\text{HNC}135^\circ$, $\angle\text{MNC}$ 可变 ($111\sim180^\circ$)
硒代氰酸根	$(\text{Se}-\text{C}\equiv\text{N})^-$	约 112	线型 NCS _{Se}

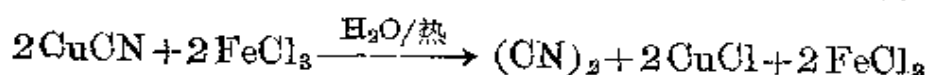
(a) 有几个基团在金属配合物中也能作为桥式配体, 如 $-\text{ON}-$, >NCO , $-\text{SON}-$, $-\text{CN}-$ 等。纯时具有相当高的热稳定性 (800°C), 但痕量杂质一般能于 $300\sim500^\circ\text{C}$ 促使它聚合成顺氰(多聚氰), 一种深色固体, 也许具有缩合多环结构:



此聚合物于 800°C 以上转化为 $(\text{CN})_2$, 850°C 成 CN 自由基。 $(\text{CN})_2$ 可借 CN^- 用 Cu^{II} 水溶液和缓氧化制得 80% 的产率。此反应是复杂的, 但可理想化为:

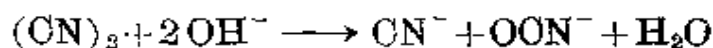


反应中也形成 CO_2 (20%), 可将气体产物通过固体碳酸钠以除去, 副产物 CuCN 进一步用 Fe^{III} 的热水溶液氧化完成下列转化:



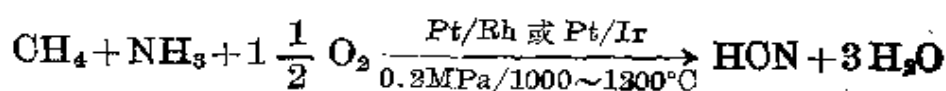
工业上现在由 HCN 与 O_2 (在银催化剂上)、或用 Cl_2 (在活性炭上) 或 NO_2 (在 CaO 玻璃片上) 直接气相氧化制备。 $(\text{CN})_2$ 在 H_2O , EtOH 和 Et_2O 中比较稳定, 但在溶液中缓慢分解给出 HCN ,

HNCO , $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$ 和 $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ (草酰胺)。碱性溶液中产生 CN^- 和 $(\text{OCN})^-$ (见卤素)。

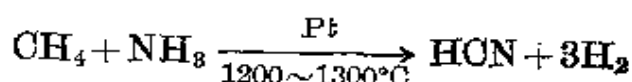


氰氢酸, 熔点 -13.4°C , 沸点 25.6°C , 是极毒化合物, 具有非常高的介电常数 (§ 3.5.1), 可溶于 H_2O , EtOH 和 Et_2O 中。在水溶液中是一种比 HF 还弱的酸, 电离常数 K_a 为 2.1×10^{-9} 。以前, 它是通过 NaCN 或 $\text{Ca}(\text{CN})_2$ 的酸化生产的, 但最现代的催化反应是基于 CH_4 和 NH_3 的直接反应, 如^{15d}:

Andrussow 过程:



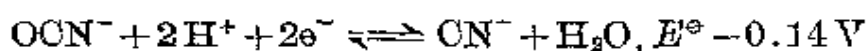
Degussa 过程:



两种过程都是用快速流动体系并对气体产物骤然冷却; 产率可达 90%。值得正视的是现在这种极毒的化合物在美国的产量接近 300000 吨/年 (1980 年), 而世界产量超过 500000 吨/年。其中, 60% 用于制造甲基丙烯酸酯 ($\text{HCN} + \text{Me}_2\text{CO} \longrightarrow$ 丙酮合氰化氢 $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 丙烯酰胺硫酸盐 $\xrightarrow{\text{MeOH}}$ 甲基丙烯酸甲酯); 与 15 年前相比, 这代表着一个重要的改变, 那时 51% 的 HCN 用于制造丙烯腈 (加 C_2H_2), 仅 18% 用于甲基丙烯酸酯。现在 HCN 也用于制造 $(\text{ClCN})_3$ (15%), NaCN (10%), 螯合剂 (10%), 六氰基高铁酸盐等。

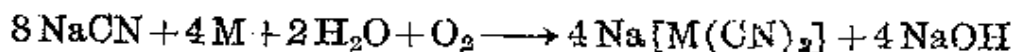
正如上述特别提到的, $\text{CN}^-(\text{aq})$ 是比较易于氧化为 $(\text{CN})_2$ 或 OCN^- 的, 从自由能数据计算所得的 E° 值为 (§ 11.3.4)

^{15d} Ref. 4, Vol. 7 (1979), Cyanides (including HCN , M^+CN , and M^+CN^-), pp. 307~19; Cyanamides (including CoN_2CN , H_2NCN , dicyandiamide, and melamine), pp. 291~306.

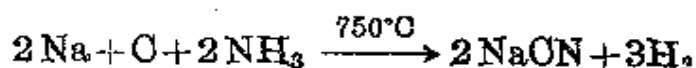


用强有力的还原剂如 Pd/H₂ 在 140°C 也能将 HCN 还原为 MeNH₂。

碱金属氰化物 MCN 由 HCN 直接中和产生, 它们结晶成 NaCl 型结构 (M=Na, K, Rb) 或 CsCl 结构 (M=Cs, Tl), 这与 CN⁻ 基能自由转动相一致。有效半径约为 190 pm, 介于 Cl⁻ 和 Br⁻ 的有效半径之间。低温下由于 CN⁻ 离子成直线排列的结果, 晶体结构转化为低对称性的。LiCN 则不同, 它具有疏松堆积的 4-配位排列, 这解释了它的低密度 (1.025 g·cm⁻³) 和异常低的熔点 (160°C, 对比 NaCN 564°C)。碱金属氰化物的世界产量 1977 年约是 113000 吨。NaCN 易于和 Ag 以及 Au 在温和氧化条件下形成配合物, 故大量用于从低品位矿物中提取这些金属 (1888 年由 R. W. Forrest, W. Forrest 和 J. S. McArthur 首次提出专利)。



直到 20 世纪 60 年代, HCN 被广泛使用时, NaCN 才通过 Castner 过程由氨基钠和氨基氰钠制得:

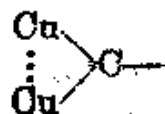


CN⁻ 离子既能作为单齿配位基也能作为双齿配位基¹⁶。因为 C 和 N 有类似的电子密度, 一般不可能从 X-射线数据上判别在单齿配合物中是 C 还是 N 为配位原子, 但是在那些已被中子衍射确定的情况下, 总是发现 C 为配位原子 (正如在 CO 中的情况一样)。CN⁻ 常常作为桥式配位体—CN—, 例如, 在 AgCN 和 AuCN

¹⁶ A. G. SHARPE, *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, London, 1976, 302 pp.

中(两者都是无限的线型链状聚合物), 以及普鲁士蓝型化合物中 (§ 25.3.4)。配位的 $M-CN$ 基也有进一步用 N 原子上的孤对电子形成给予体-接受体键的倾向, 这可以用 BF_3 与四氰基镍酸盐及六氰基高铁酸盐的单核配合物如 $K_2[Ni(CN \cdot BF_3)_4]$ 和 $K_4[(CN \cdot BF_3)_6]$ 来说明。

配合物 $CuCN \cdot NH_3$ 提供了 CN 以 C 原子作为桥式配位体的唯一例子, 就象通常在 $\mu-CO$ 配合物 (§ 8.9.1) 中存在的模式一样; 确实, 这种配合物是独特的, 它以三齿 CN 基为特征, 通过



$N-Cu$ 基与金属原子结合成平面网, 如图 8.18 所示。其它的氰

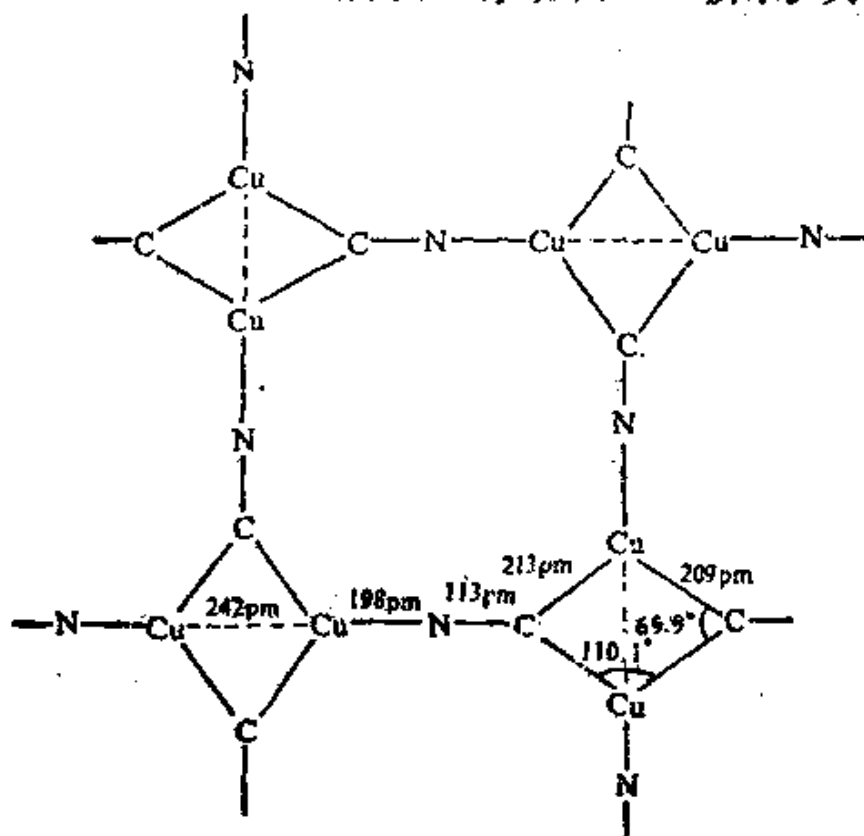


图 8.18 $CuCN \cdot NH_3$ 的层状结构示意图

[如图所示三重 CN 配位基, 每个 Cu 于 207 pm 处也键合一个 NH_3 分子。还应该注意不寻常的 5-配位 Cu 于 242 pm 处有一个 Cu 近邻(比金属 Cu 中的 $Cu-Cu$ 近 13 pm)。图中的线条划出了几何轮廓, 不代表电子对。]

化物在适当的金属章节讨论。在有机化学中, 腈 $R-CN$ 和异腈 $R-NC$ 都是已知的, 异腈已广泛作为配位体研究 (§ 8.9.1)¹⁷。

氰卤化物, $X-CN$, 是无色的、挥发性的活泼化合物, 可作为卤素互化物 XY (§ 17.2.1) 的拟卤素类似物 (表 8.9)。所有三聚的倾向都得到环状氰尿酸卤, 尤其当游离 HX 存在时。FON 由 $(FON)_3$ 的热解制备, 而 $(FON)_3$ 则由 $(ClON)_3$ 用 NaF 在四甲撑亚砷中氟化制得。 $ClON$ 和 $BrCN$ 由 X_2 和 MCN 在水或 CCl_4 中直接反应制备, ICN 由 $Hg(CN)_2$ 和 I_2 干法制备。与之类似, 氨基腈 (H_2NCON 熔点 $46^\circ C$) 的无色晶体由 NH_3 和 $ClON$ 的反应产生并在 $150^\circ C$ 聚合成三聚氰酰胺 (图 8.19)。工业上是利用 $CaNCN$ 的酸化制备 (见专

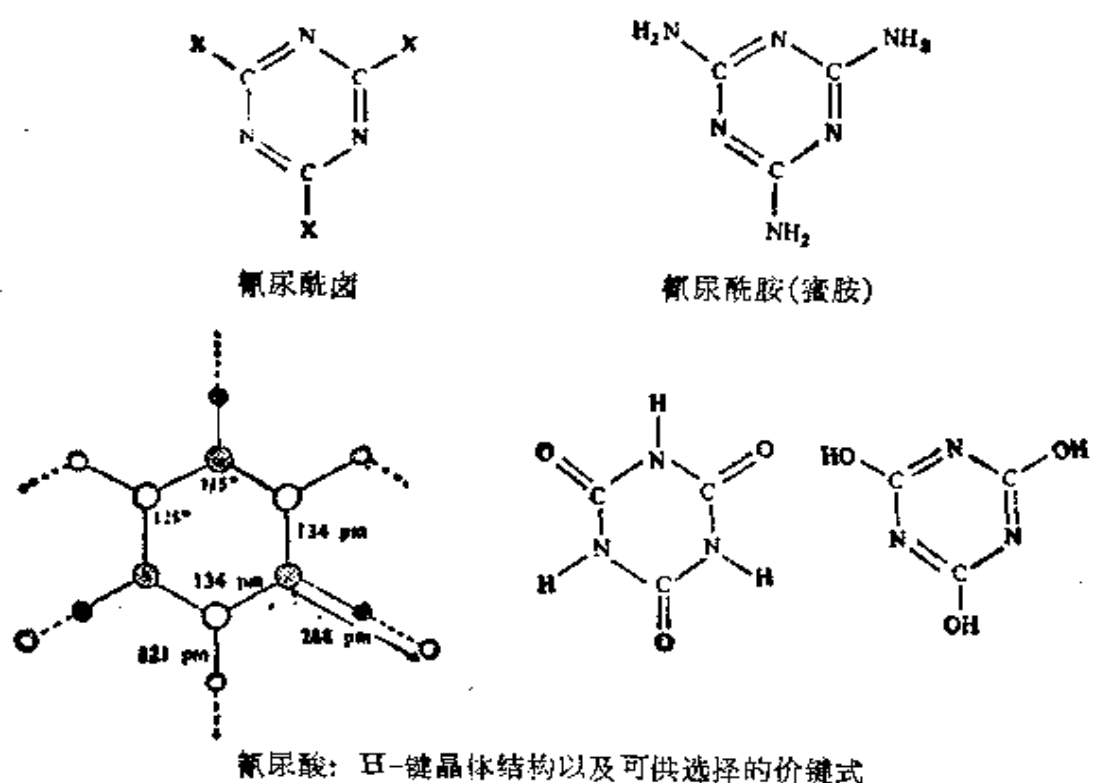


图 8.19 各种氰尿化合物的平面结构
(环内所有六个 $C-N$ 距离相等)

¹⁷ L. Malatesta and F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley, London, 1969, 199pp.

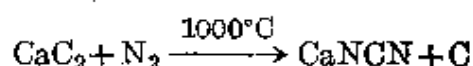
栏)。“二聚物”，二聚氨基腈 $\text{NCNC}(\text{NH}_2)_2$ 可由沸腾的氰氨化钙和水制备，此无色晶体由非线型分子组成，以具有三个不同的 C—N 距离为特征(见表 8.8)。

表 8.9 卤 化 腈

性 质	FCN	ClCN	BrCN	ICN
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-82	-6.9	51.3	146
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-46	13.0	61.3	146(升华)

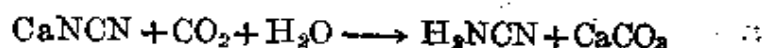
氨基腈工业^{15d}

氨基腈工业的基本化学药品是氰氨化钙 CaNCN ，熔点 1340°C ，由 CaC_2 氮化得到：



CaNCN 直接作为肥料、除草剂和棉花脱叶剂使用，也用于生产氨基腈、二聚氨基腈和三聚氰氨塑料。以前每年产量超过 130 万吨，但近些年大幅度下降，尤其在美国，原因是已渐渐用其它物质取代 CaNCN 作为氮肥使用。1975 年世界上大多数货源是由日本、联邦德国和加拿大提供的。

CaNCN 的酸化产生自由的氨基腈 H_2NCN ，进一步反应将随 pH 的变化而给出不同产物： $\text{pH} \leq 2$ 或 > 12 ，生成尿素，但 $\text{pH} 7 \sim 9$ 时二聚为二聚氨基腈 $\text{NCNC}(\text{NH}_2)_2$ ， pH 约为 5 时溶液是最稳定的。据此， H_2NCN 的商业制备是通过 CaNCN 的浆状水溶液在石墨存在时连续碳化，总反应可以用下式代表：

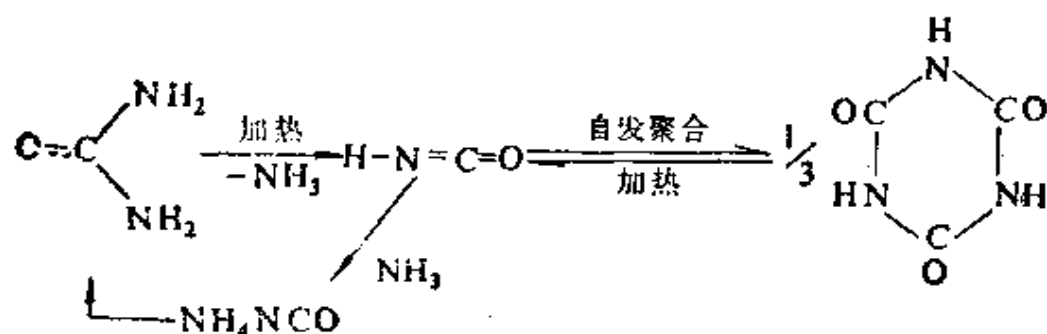


H_2NCN 与 H_2S 反应得到硫脲， $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 。

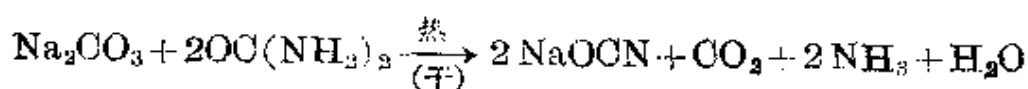
二聚氨基腈形成白色的、无吸水性的晶体，在 209°C 熔化并分解。其最重要的反应是在 NH_3 压力下(以阻止脱氮的倾向)于熔点以上热解转化为三聚氰胺(图 8.19)。三聚氰酰胺主要用于制造三聚氰酰胺-甲醛塑料。美国 H_2NCN 和 $\text{NCNC}(\text{NH}_2)_2$ 的年产量都在 10^5 吨的规模。

X—CN 的羟基衍生物是氰酸 HO—CN ：由于迅速分解得不到

纯品, 但当其互变异构时, 也许以约 3% 的程度存在, 异氰酸 (HNCO) 由氰酸钠和 HCl 制备。HNCO 迅速三聚为氰尿酸 (图 8.19), 经过热解使 HNCO 再生。它属强酸 (0°C 时 $K_a 1.2 \times 10^{-4}$), 于 -88.8°C 凝固, 23.5°C 沸腾。尿素的热解是得到 HNCO 和 $(\text{HNCO})_3$ 的另一途径; 其逆反应涉及到氰酸铵的异构化, 就是由 F. Wöhler (1828 年) 建立的尿素传统合成法^{17a}。



碱金属氰酸盐是稳定的, 易于在氰化物水溶液中用 Pb^{II} 或 Pb^{IV} 的氧化物温和氧化得到。 NaNCO 的商业制备是借尿素和 Na_2CO_3 的反应:



拟卤素的概念也许使人们期望有一种类似于氰的氰酸盐, 但对 $\text{NCO}-\text{OCN}$ 的存在几乎没有证据, 这与已知事实, O 的自身链接是勉强的, 正相符合。硫氰 ($\text{SCN})_2$ 是中等程度稳定的, 它可由 AgSCN 悬浮在 Et_2O 或 SO_2 中并在低温下用 Br_2 或 I_2 氧化阴离子制备, 得到白色晶体。 $(\text{SCN})_2$ 在 -7°C 熔化为不稳定的橙色悬浮液, 迅速聚合成砖红色固体聚硫氰 $(\text{SCN})_n$, 这种易于聚合的性质妨碍了结构的研究, 但也许分子结构是 $\text{N}=\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}=\text{N}$, 具有一个线性中心 $\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}$ 基团。 $(\text{SeCN})_2$ 可类似地制备成一种黄色粉末, 然后聚合成红色固体。

^{17a} J. Shorter, The conversion of ammonium cyanate into urea—a saga in reaction mechanisms, *Chem. Soc. Revs.* **7**, 1~14 (1978).

硫氰酸和硒氰酸可用 S 或 Se 熔化相应的氰化物制备, SCN^- 和 SeCN^- 离子象 OCN^- 一样均为线型。用干燥 KHSO_4 处理 KSCN 产生游离异硫氰酸 HNCS , 一种白色晶状固体, 在 0°C 以下是稳定的, 但在室温下迅速分解为 HCN 和黄色固体 $\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3$ 。硫氰酸, HSCN (象 HOCN), 尚未制得纯品, 但象 MeSCN 和 $\text{Se}(\text{SCN})_2$ 这样的化合物是已知的。

硫氰酸根作为双齿配位体已被广泛研究(其中 S 或者 N 是配位原子), 它也能作为双齿桥式配位体— SCN —甚至作为一种三齿配位体 >SCN —^{18,19}。对配位体 OCN^- 和 SeCN^- 研究得较少, 但总得来说是类似的。配位体的初级模型有时从振动光谱中得到, 因为 N 配位使得 $\nu(\text{ON})$ 和 $\nu(\text{CS})$ 相对于无配位的离子来说都有升高, 而 S 配位使 $\nu(\text{ON})$ 不变, 仅使 $\nu(\text{CS})$ 有所增加, 桥式模型有使 $\nu(\text{ON})$ 和 $\nu(\text{CS})$ 两者都增加的倾向。对 OCN^- 和 SeCN^- 配合物也注意到了类似的倾向。然而, 这些“基团振动”实际上使配位体本身和整个配合物都明显地与其它模型混合, 所以振动光谱并不总是可靠的判据, 现在越来越多地应用 ^{14}N 和 ^{13}C nmr 数据²⁰, 但最可靠的数据是来自 X-射线衍射研究, 至少对于晶体配合物如此。表 8.10 中阐明了以这种方式揭示的配位模型的变化。它是以 A. H. Norbury 提出的配位模型为基础的¹⁸。从现象学上观察到

¹⁸ A. H. Norbury, Coordination chemistry of the cyanate, thiocyanate, and selenocyanate ions, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **17**, 231~402 (1975) (825 refs.).

¹⁹ A. A. Newman (ed.), *Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and its Derivatives*, Academic Press, London, 1975, 351 pp. 这篇文章包括六个综述, 着重讨论普通化学(M. N. Hughes)、配位化学(J. L. Burmeister)、熔融硫代氰酸盐(D. H. Kerridge)、生物化学(J. L. Wood)、技术和工业应用(H. A. Beekhuis)以及分析化学(M. R. F. Ashworth)的无机方向。

²⁰ J. A. Kargol, R. W. Greedy, and J. L. Burmeister, ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra of coordinated thiocyanate, *Inorg. Chim. Acta* **25**, L109~L110 (1977). 其中有参考文献。

表 8.10 由 X-射线晶体学研究所确定的键合模型

模 型	例 子	注 释
Ag—NCO	[AsPh ₄][Ag(NCO) ₂]	线型阴离子
Mo—OCN	[Mo(OCN) ₆] ³⁻ , [Rh(OCN)(PPh ₃) ₃]	仅以红外数据为基础
$\begin{array}{c} \diagup \text{Ag} \diagdown \\ \diagdown \text{Ag} \diagup \end{array} \text{NCO}$	AgNCO	参见表 8.8 中的雷酸盐
$\begin{array}{c} \text{OCN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ni} \quad \text{Ni} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NCO} \end{array}$	[Ni ₂ (NCO) ₂ {N(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂] ₂][BPh ₄] ₂	注意弯曲的 Ni—N—C
Co—NCS	[Co(NH ₃) ₅ (NCS)]Cl ₂ }	键合异构
Co—SCN		
Pd—NCS	[Pd(NCS)(SCN)/Ph ₂ P(CH ₂) ₃ PPh ₂]	单晶中 N 和 S 均为单齿配位
SCN		
$\begin{array}{c} \text{Pd} \diagdown \\ \text{Pd} \diagup \end{array} \text{SCN}$	K ₂ [Pd(SCN) ₄]	对第二个 Pd 是弱的 S 桥键
$\begin{array}{c} \text{Re} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SCN} \quad \text{NCS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Re} \end{array}$	[NBu ₄] ₃ [Re(NCS) ₁₀]	N-键合桥式(及终端) ^{20b}
Co—NCS—Hg	[Co(NCS) ₄ Hg]	双齿, 不同金属
$\begin{array}{c} \text{SCN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pt} \quad \text{Pt} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NCS} \end{array}$	[Pt ₂ (Cl) ₂ (PPh ₃) ₂ (SCN) ₂]	双齿, 同一金属
$\begin{array}{c} \text{Hg} \diagdown \\ \text{Hg} \diagup \end{array} \text{SCN—Co}$	[Co(NCS) ₆ Hg ₂](C ₆ H ₆)	三齿
Ni—NCSe	[Ni(HCONMe ₂) ₄ (NCSe) ₂]	N 给予体
Co—SeCN	K[Co(Me ₂ glyoxime) ₂ (SeCN) ₂]	Se 给予体

^{20b} F. A. Cotton, A. Davison, W. H. Isley, and H. S. Trop, Reformulation from X-ray crystallography of a dinuclear thiocyanate complex of rhenium. The first observation of a solely N-bonded bridging thiocyanate, *Inorg. Chem.* **18**, 2719~22 (1979).

a 类金属倾向于 N-键合而 b 类金属倾向于 S-键合(见下文), 然而应该强调有时涉及到动力学因素和溶解度因素以及相对的热力学稳定性, 还有确定的所谓“键合异构”, 例如, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]\text{Cl}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})]\text{Cl}_2$ 。术语 a 类和 b 类(或“硬”和“软”)配位体和接受体中, 值得注意的是 IIIA~VIII 金属和镧系、铜系倾向于形成—NCS 配合物, 后过渡元素族 Co, Ni, Cu 和 Zn 也倾向于形成—NCS 配合物, 而较重的同族元素 Rh, Ir, Pd, Pt, Au 和 Hg 主要以 S-键合。Ag 和 Cd 是中间的, 易于形成两种形式的配合物。对于这些观察的解释还不太确定, 立体影响业已提到(N-键合, 通常成线型, 比弯曲的 M—S—CN 模式需较少的空间), 尽管键的详细情况仍是争论的问题, 电子因素也在起作用, 并且热衷各种形式电子影响的学者们有大量可供选择的解释。还有人认为涉及到了溶剂影响(介质常数 ϵ , 配位量等)。显然这些各种各样的解释并不是互相排斥的, 而是对在复杂事物中处均衡势态的不同方面作了简单、片面的强调。表 8.11 总结了这些不同解释之间的关系。

表 8.11 硫氰酸盐配合物的键合模式

金属类型(a)	σ -给予体 配位体	高- ϵ 溶剂	低- ϵ 溶剂	π -接受体 配位体
a 类	—NCS	—NCS	—SCN	—SCN
b 类	—SCN	—SCN	—NCS	—NCS

(a) 有时以“软硬酸碱”术语讨论。

对于 SeON^- 配合物几乎没有可用的数据, 但类似的原则似乎是可循的。相反, OCN^- 配合物就很难做类似讨论。事实上, 很少有氰酰(—OON)配合物被确认, 这种配位体通常是以 N-键合(异氰基)^{20a}。

^{20a} S. J. Anderson, D. S. Brown, and K. J. Finney, Crystal and molecular structure of $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{NCO})_2]$ and $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{NCO})_2]$, *JCS Dalton* 1979, 152~4. 这两种化合物, 原来基于红外和 ^{14}N nmr 图谱认为是 O-键合的; 现在用单晶 X-射线衍射表明是 N-键合的。

8.9 金属有机化合物

本节对金属有机化学这一广阔的、正在迅速发展的领域作扼要总结^①。在过去25年中,化学的任何一个方面都没有产生这样多的奇迹和难题,现在这个领域仍继续呈现着巨大的刺激和活力。每年都有新的丰收和以前从未梦想到的结构形式出现,这是对一流的、熟练的合成方案的酬报,还有由大量的偶然发现和完全意外的反应作为补充。合成化学家或是采取冒险的探索或是进行理智的探讨(或兼而有之)。结构化学家则使各种各样的技术在阐明产物的形成方面发挥最大限度的作用。理论化学家和动力学家,远远不止做预测工作,还为这个不断发展的领域的各个方面提供了极其重要的基本理论说明,并且偶尔还会跑到实验化学家的前面。工业化学家通过开发为数众多的有重要价值的催化工艺,能够使研究的结果得到应用和扩展。现在这个领域已不新了,在1952年双环戊二烯铁(二茂铁)的“夹心式”结构受到承认以后就有变化了^{21,22}。

① 金属有机这个术语意义有些含糊,当然是因为“有机的”和“金属的”本身定义不精确。我们用此术语指那些至少含有一个M—C紧密相互作用的化合物:这包括与CO₂, CS₂和CN⁻这样的配位体所形成的金属配合物,但排除NaCN或醋酸钠这样的“离子”化合物,也排除金属烷氧化物M(OR)_n和与C₅H₅N, PPh₃, OEt₂, SMe₂等等这样的有机配位体形成的金属配合物,因为这里的给予体原子不是碳。在文献中常常采取一种宽容的观点,为了方便,所谓的“金属”,常常也包括元素B; Si, Ge; As, Sb; Se和Te并给予一定的比例。然而,将所有电负性比O小的元素都作为金属包括进来并不是有利的,因为这样就包括了I, S和P,金属碳化物(§ 8.3)和石墨间隙化合物(§ 8.3)一般也被排除在外。

²¹ G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting and R. B. Woodward. The structure of iron bis-cyclopentadienyl, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2125~6 (1952) 本文在涉及重大事件时有一些个人回忆录,见 G. Wilkinson, The iron sandwich. A recollection of the first four months, *J. Organometallic Chem.* **100**, 273~8 (1975).

²² J. S. Thayer, Organometallic chemistry: a historical perspective, *Adv. Organometallic Chem.* **13**, 1~49 (1975).

在各个方面都有许多书籍^{23~25c}和不断发表的综述^{26~30b}可以利用,

²³ G. E. Coates, M. L. H. Green, and K. Wade, *Organometallic Compounds*, 3rd edn., Vol. I, *The Main Group Elements* (573 pp.); Vol. II, *The Transition Elements* (376 pp.), Methuen, London, 1967, 1968. An excellent systematic account. The fourth edition is beginning to appear: B. J. Aylett, Vol. 1, Part 2, Groups IV and V. Chapman & Hall, London, 1979, 521 pp.

²⁴ G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell, and K. Wade, *Principles of Organometallic Chemistry*, Methuen, London, 1968, 259 pp. 本文是一般介绍

²⁵ J. M. Swan and D. St. C. Black, *Organometallics in Organic Synthesis*, Chapman & Hall, London, 1974, 158 pp.

^{25a} H. Alper (ed.), *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Academic Press, London, Vol. 1, 1976, 258 pp.; Vol. 2, 1978, 192 pp.

^{25b} E. Negishi, *Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 1, *General Discussions and Organometallics of Main Group Metals in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, 1980, 532 pp.

^{25c} G. Wilkinson, F. G. A. Stone, and E. W. Abel (eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 9 Vols., Pergamon Press, Oxford, 1982, 9569 pp.

²⁶ M. L. H. Green, An introduction to the organic chemistry of the metallic elements, Chap. 14 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, pp. 1295-1321, Pergamon Press, Oxford, 1973.

²⁷ W. P. Griffith, Carbonyls, cyanides, isocyanides, and nitrosyls, Chap. 46 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, pp. 105-95, Pergamon Press, Oxford, 1973.

²⁸ B. F. G. Johnson, Transition metal chemistry, Chap. 52 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, pp. 673-779, Pergamon Press, Oxford, 1973.

²⁹ B. L. Shaw and N. I. Tucker, Organo transition metal compounds and related aspects of homogeneous catalysis, Chap. 53 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, pp. 781-994, Pergamon Press, Oxford, 1973.

^{30a} T. J. Marks. Chemistry and spectroscopy of f-element organometallics. Part 1, The lanthanides; *Prog. Inorg. Chem.* **24**, 51-107 (1978); Part 2, The Actinides, *Prog. Inorg. Chem.* **25**, 223-333 (1979).

^{30b} F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th edn., Wiley, New York, 1980. particularly Chap. 25, Metal carbonous and other complexes with π -acceptor ligands, pp. 1049-79; Chap. 27, Transition metal compounds with bonds to hydrogen and carbon, pp. 1113-82; Chap. 29, Transition metal to carbon bonds in synthesis, pp. 1234-64; Chap. 30, Transition metal to carbon bonds in catalysis, pp. 1265-1309. 这四章中含有大量的参考文献, 涉及有关书籍、综述和最近的文章。

在年卷中总结了连续不断的进展^{30~33}。

对于大量金属有机化合物的最满意的分类方式是按照金属原子上所连接的(或紧密结合的)C原子的数目分类。通过几种技术可以建立这种基本的结构判据,与其它特征如推测的键中所涉及的电子数目相比,此判据更为肯定。所连接的碳原子数目叫做有机基团的配位点数(希腊语 *haptēn*, *haptēn*, 持着点),已经观察到的有从1到8。单配位点基团规定为 η^1 , 双配位点基团规定为 η^2 , 等等^①。偶然也能观察到一个 M—C 原子间距离介于典型的成键与非键作用值之间,遇到这种情况时,其结构分类则不能肯定,不过这不是经常碰到的,不必考虑过多。早期金属有机化合物是根据有机部分所贡献的成键电子的形式数目分类,或者是根据成键的“类型”(σ, π 等等)分类。这种分类取决于所采取的成键模型,因而是不明朗的或者是含糊的,它们也随着所涉及的键型变化而不断改变,并且形式上必然限制在整数电子上,而大多数近代成键理论设想有分数键级并涉及到从有机部分和金属原子两者上电

³⁰ F. G. A. Stone and R. West (eds.), *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, New York, Vol. 1 (1964)~Vol. 19 (1981).

³¹ *Organometallic Chemistry Reviews*, Vol. 1 (1966)~Vol. 10 (1972), Elsevier. Appeared as Series A (extended subject reviews) and Series B (annual surveys of individual groups of elements). Now incorporated as annual surveys in *J. Organometallic Chem.*

³² *Organometallic Chemistry Reactions*, Wiley, Vol. 1, (1967)~Vol. 12 (1981).

^{32a} *Topics in Inorganic and Organometallic Stereochemistry*, Wiley, Vol. 1, (1967)~Vol. 12 (1981).

^{32b} J. J. Eisele, *Organometallic Syntheses*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1981, 194 pp.

³³ Chemical Society Specialist Periodical Reports, *Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (1971)~Vol. 9 (1979). 更短小、精选的综述在 *Annual Reports of the Chemical Society* 中。

① 某些著者采用符号 h^1 , h^2 , 等等,但 IUPAC 对此并不推荐,并正在取代这种表示方法。

荷数目的变化。当然,我们应经常参考各种各样的成键理论,因为这对于认识金属有机化合物,合理说明其物理性质和化学性质,以及涉及以后的实验,是极其重要的,但将其作为化合物类型的相对持久的分类依据一般不能令人满意。

表 8.12 总结了存在于金属有机化合物中的配位体及所连接基团的各种分类,在下面段落中对此将进行扼要的讨论,着重讨论与碳的一般化学有关的方面,以便与在其它章节中讨论的单个元素金属有机化学详细处理连贯起来并进一步强调其重要性。如 Li (§ 4.3.7), Be (§ 5.3.5), Mg (§ 5.3.5)。

表 8.12 按照所连接的 C 原子^(a)数目对金属有机配位体的分类

数目	举 例
η^1 , 单配位点	烷基 ($-\text{R}$), 芳基 ($-\text{Ar}$), 全氟(代) ($-\text{Rf}$), 酰基 ($-\text{C}(=\text{O})\text{R}$), σ -烯丙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), σ -乙炔基 ($-\text{C}\equiv\text{CR}$), CO , CO_2 , CS_2 , ON^- , 异氰化物 (RNC), 碳烯 ($=\text{CR}_2$, $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$, $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{NHAr} \end{smallmatrix}$, $-\text{O}$ 环等), 碳炔 ($\equiv\text{CR}$, $\equiv\text{CAr}$), 碳化 (O)
η^2 , 双配位点	烯烃 ($\text{C}=\text{C}$), 全氟烯烃 (如 C_4F_4), 炔烃 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) 等等, [非共轭双烯是二重-双配位点]
η^3 , 三配位点	σ -烯丙基 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$
η^4 , 四配位点	共轭双烯 (如丁二烯), 环丁二烯衍生物
η^5 , 五配位点	二烯基 (如: 环戊二烯衍生物, 环庚二烯衍生物)
η^6 , 六配位点	芳烃 (如: 苯, 取代的苯), 环庚三烯, 环辛-1, 3, 5-三烯。
η^7 , 七配位点	草镱 (环庚三烯基)
η^8 , 八配位点	环辛四烯

^(a) 许多配位体可以用一种以上的方式成键⁽²⁹⁾, 如: 烯丙基能以 η^1 (σ -烯丙基) 或 η^3 (π -烯丙基); 环辛四烯可以 η^4 (1, 3-二烯), η^4 (螯合, 1, 5-二烯), η^6 (1, 3, 5-三烯), η^6 (双重-1, 2, 3-5, 6, 7- π -烯丙基), η^8 (1, 3, 5, 7-四烯) 等。

8.9.1 单齿配体

在前几章中已经讨论了许多主族金属的烷基衍生物和芳基衍生物,象 PbMe_4 和 PbEt_4 这样的化合物正以巨大的规模生产,其量比所有其它有机金属的总和还多。这里的烷基和芳基通常被认为是 1-电子给予体,但重要的是记住:即使是单配位点 1-电子给予体也能同时与一个以上的金属原子结合。例如,在 Al_2Me_6 中结合了 2 个 (§ 7.3.6), 在 Li_4Bu_4 中结合了 3 个 (§ 4.3.7), 在 $[\text{Li}_4\text{Me}_4]_n$ 中结合了 4 个。类似地,一个 η^1 配位体如 CO, 常可看作是 2-电子给予体,它能同时结合 1 个、2 个或 3 个金属原子。因此就在下列几点中引出了一种重要的区别: a) 配位点数(有机基团中与一个金属原子紧密结合的 O 原子数); b) 金属连通度(同时结合在有机基团上的 M 原子数); c) 在与金属原子结合时形式上涉及的配位体电子数。金属连通度与 O 原子的配位数也不同, O 原子的配位数还包括与其连接的所有其它原子或基团。例如在 Al_2Me_6 中,桥 O 原子是单配位点的,金属连通度为 2,而配位数是 5。

虽然在 1849 年 E. Frankland 才首次对烷基锌进行描述,在这之后 100 年间大多数主族元素的烷基和芳基化合物已制备出来,并经过了广泛的频繁研究。但对于过渡金属的此类化合物,甚至在 20 世纪 60 年代后期还几乎一无所知。近来研究活动的最大突破^{34,35}分别表明^{36,37}: 包含过渡元素的 M—O 键并非固有地弱,

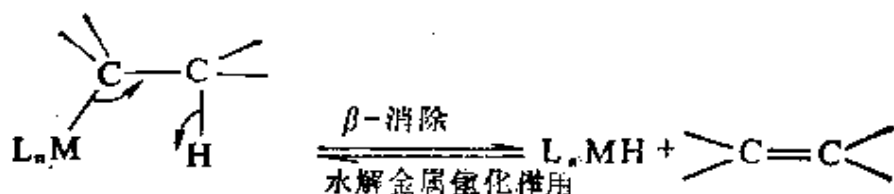
³⁴ P. J. Davidson, M. F. Lappert, and R. Pearce, Metal σ -hydrocarbonyls, MR_n : stoichiometry, structures, stabilities, and thermal decomposition pathways, *Chem. Revs.* **76**, 219~42 (1976) 这是一篇涉及 329 篇文献的综述。

³⁵ R. R. Schrock and G. W. Parshall σ -Alkyl and σ -aryl complexes of Group IV~VII transition metals, *Chem. Revs.* **76**, 243~68 (1976) 这是一篇涉及 357 篇文献的综述。

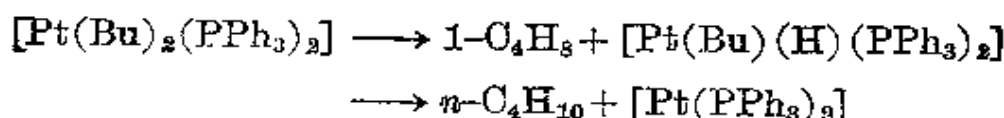
³⁶ M. R. Collier, M. F. Lappert, and M. M. Truslock, μ -Methylene transition metal binuclear compounds: complexes with Me_3SiCH_2 - and related ligands. *J. Organometallic Chem.* **25**, C36~C38 (1970);

³⁷ G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland, and G. Wilkinson, Trimethylsilylmethyl compounds of transition metals, *JOS Chem. Comm.* 1369~71 (1970).

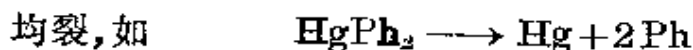
通过适当地选择有机基团可制得那些动力学上稳定的化合物。尤其是采取没有 β -氢原子的基团 (如 $-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{CH}_2\text{OMe}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$) 常常能得到稳定的配合物, 因为这样至少阻止了一种称为 β -消除的容易分解的途径。



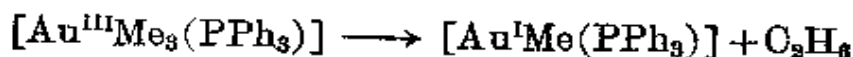
其逆反应 (通过烯加成到 $\text{M}-\text{H}$ 上形成烷基金属) 是几种重要催化反应例如烯烃氢化、醛化、硼氢化和异构化的基础。通过 β -消除而分解的一个良好例子是一级分子内反应:



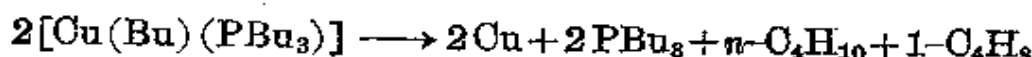
对于 β -消除反应已进行过大量研究^{34, 85}, 但因为也必须考虑到其它的分解路线, 所以不应过分强调。其它路线包括:



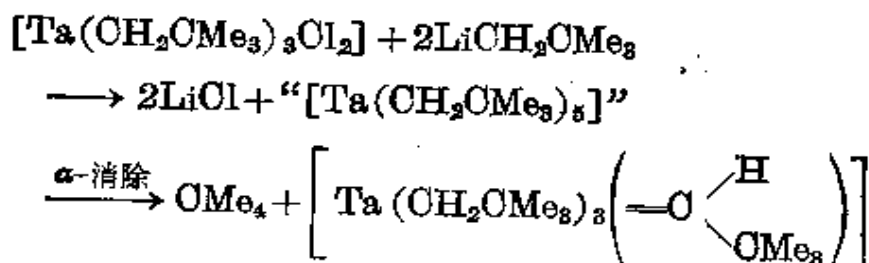
还原消除, 如



双核消除 (或生成 Bu 基), 如



α -消除得到碳烯配合物, 如



η^1 -烷基和 η^1 -芳基过渡金属衍生物的稳定性的可通过往该配合物中合理地掺杂另一些稳定化配位体而得到增强, 然而现在已了解

到这样的配位体并不是必需的先决条件³⁸。尤其有效的是潜在的 π 接受体(见下文), 例如 AsPh_3 , PPh_3 , CO 或 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 在与较重的过渡金属结合时, 因为配位点被稳定地占据了, 从而阻止它们在协同分解路线中发挥作用。立体保护也许是有意义的。类似的论点已用来解释所观测到 η^1 -配合物稳定性是按下列次序增加的: 烷基 < 芳香 < σ -取代芳基 < 乙炔基 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$)。

下一组 η^1 -配位体由等电子物质 CO , CN^- 和 RNC 组成, 它们与其它 14-电子(10 个价层电子)配位体如 N_2 和 NO^+ (以及叔膦、叔肼和有机硫化物、硒化物等) 紧密相关, 但只有当 C 作为给予体原子时, 才将其配合物归类为有机金属。所有的都具有给予体性质, 但这些配位体与简单的电子对给予体(Lewis 碱, § 6.7.1) 不同, 这已成功地解释了配位体对金属的 σ -贡献与金属对配位体的反馈 π -贡献之间的协同作用或相互增强作用, 正如下文所详细说明的那样。所有金属配位体中, CO 无疑是最重要的和最广泛研究的, 是这组所谓 π -接受体配合物的范例^{38a}。关于成键, 以图 8.20 和图 8.21 来代表一种普遍接受的观点。图 8.20 给出一个异核双原子分子 CO 的分子轨道能级示意图。由于 O 上有更高的有效核电荷, O 的 AO(原子轨道)比 C 的 AO 位置低些, 所以 O 对于成键分子轨道 MO 贡献得多, 而 C 对于反键 MO 贡献得多。可以看到所有的成键 MO 是充满的。在这种描述中, 可以说 CO 分子具有三键 $:\text{C}\equiv\text{O}:$, 碳上有一孤对电子, 可以微弱地贡献给接受体。图 8.21 的上部(a)示出了 σ 键的形成, 是通过将孤对电子贡献到 M 合适的直接杂化轨道上。下部(b)示出伴随的反馈贡献, 是从充满的金属 d 轨道到相对于键轴具有 π 对称性(有一个节面)的空的 CO 反

³⁸ P. S. Braterman and R. J. Cross, *Organo-transition-metal complexes: stability, reactivity, and orbital correlations*, *Chem. Soc. Rev.* **2**, 271~94 (1973).

^{38a} *Topics in Current Chemistry*, Vol. 71, *Metal Carbonyl Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1977, 190 pp.

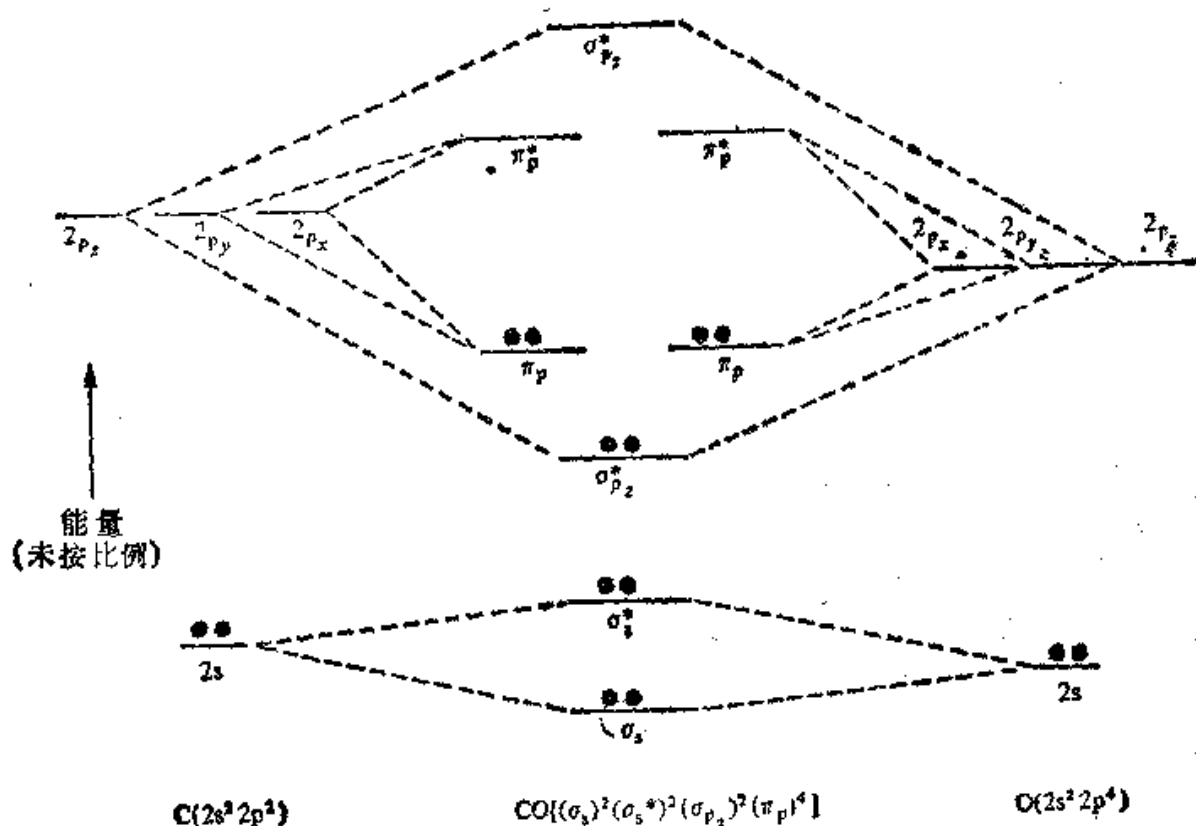


图 8.20 CO 的分子轨道示意图

[由于 1s 轨道对成键没有贡献, 已将其省略了。一种更为精确的处理方法将允许 2s 与 2p_z 轨道在成键方向(z)上有某些混合, 此点在图 8.21 的轨道图中有所暗示。]

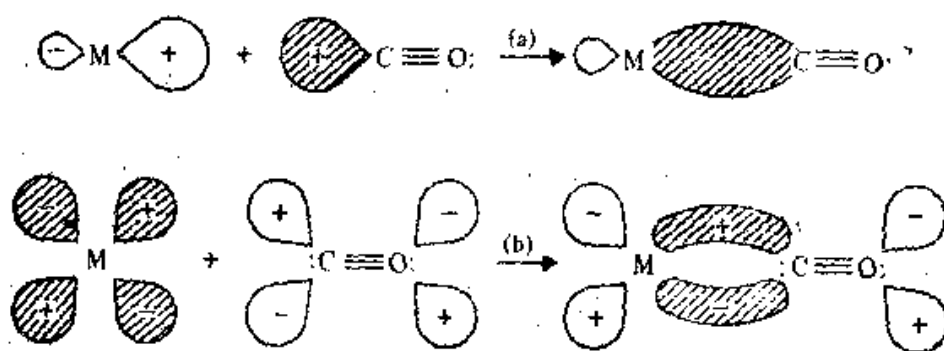


图 8.21 导致 M—CO 成键的轨道重叠示意图

[(a) σ 重叠以及从 C 上的孤对电子到空的(杂化)金属轨道上的贡献, 形成了 $\sigma \text{M} \leftarrow \text{C}$ 键 (b) π 重叠以及从 M 的充满的 d_{π} 或 d_{ρ} 轨道到 CO 的空的反键 π^* 轨道上的贡献, 形成了 $\pi \text{M} \rightarrow \text{C}$ 键]

键轨道上。这立即解释了为什么 CO 对于 Lewis 酸如 BF_3 和 AlCl_3 是极弱的 σ 给予体, 却能与过渡元素形成如此强的配合物。这是因为 π 电子密度从 M 到 C 的迁移有使配位体负电荷增多的倾向, 由此加强了它的 σ 给予能力。在 CN^- 上原有的负电荷增加了它的 σ 给予体倾向, 但却削弱了其作为 π 接受体的效果。注意到作为 σ 给予体的效果按下列次序降低: $\text{CN}^- > \text{RNC} > \text{NO}^+ \sim \text{CO}$, 而作为 π 接受体的效果则遵循相反的次序 $\text{NO}^+ > \text{CO} \gg \text{RNC} > \text{CN}^-$, 这样使许多化学观察可得到合理的解释。可以推断, 到反键 CO 轨道上的反馈贡献使 CO 键削弱了, 这点是显然的。游离 CO 中原子间距 112.8 pm, 许多配合物中的 CO 原子间距略微增加到约 115 pm。这种反馈贡献也使 C—O 力常数降低了 (对于中性羰基化合物的终端 CO), 红外伸缩频率从自由 CO 中的 2143 cm^{-1} 降到 $2125 \sim 1850 \text{ cm}^{-1}$, 此点已用同样的方式得到了解释。

稳定的中性二元羰基化合物的存在限于 d 区的中心区域 (表 8.13), 该区域金属具有低位空轨道以接受 σ -供体孤对电子, 也有

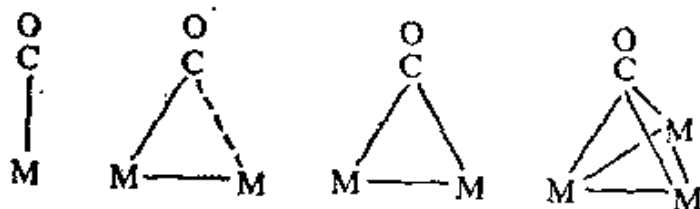
表 8.13 已知的二元金属羰基化合物

钨也形成 $\text{Os}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Os}_5(\text{CO})_{19}$, $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$, $\text{Os}_5(\text{CO})_{20}$, $\text{Os}_7(\text{CO})_{21}$ 和 $\text{Os}_8(\text{CO})_{23}$, 阴影区域元素的羰基化合物或者极不稳定, 或者阴离子化, 或者需要除 CO 外的其它配位体以稳定。

IIIA		IVA	VA	VIA	VIIA	←-----VIII-----→		IB	IIB
	Ti	V(CO) ₆	Cr(CO) ₆	Mn ₂ (CO) ₁₀	Fe(CO) ₅ Fe ₂ (CO) ₉ Fe ₃ (CO) ₁₂	Co ₂ (CO) ₈ Co ₄ (CO) ₁₂ Co ₆ (CO) ₁₆	Ni(CO) ₄	Cu	
	Zr	Nb	Mo(CO) ₆	Tc ₂ (CO) ₁₀ Tc ₈ (CO) ₁₂	Ru(CO) ₅ Ru ₂ (CO) ₉ Ru ₃ (CO) ₁₂	Rh ₂ (CO) ₈ Rh ₄ (CO) ₁₂ Rh ₆ (CO) ₁₆	Pd	Ag	
	Hf	Ta	W(CO) ₆	Re ₂ (CO) ₁₀	Os(CO) ₅ Os ₂ (CO) ₉ Os ₃ (CO) ₁₂	Ir ₂ (CO) ₈ Ir ₄ (CO) ₁₂ Ir ₆ (CO) ₁₆	Pt	Au	

充满的 d 轨道以反馈 π 贡献。该区域以外的羰合物则非常不稳定 (如 Cu, Ag § 28.3.6), 或阴离子化, 或需 CO 以外的其它配位体来稳定化。正象硼烷和碳硼烷的情况一样 (§ 6.5), CO 可被等电子当量的 $2e^-$, H^- , $2H\cdot$ 或 Li 所取代。平均键离解能 $\bar{D}_{(M-CO)}/kJ\cdot mol^{-1}$ 按次序 $Cr(CO)_6$ 109, $Mo(CO)_6$ 151, $W(CO)_6$ 176 以及 $Mn_2(CO)_{10}$ 100, $Fe(CO)_5$ 121, $Co_2(CO)_8$ 138, $Ni(CO)_4$ 147 而增加。

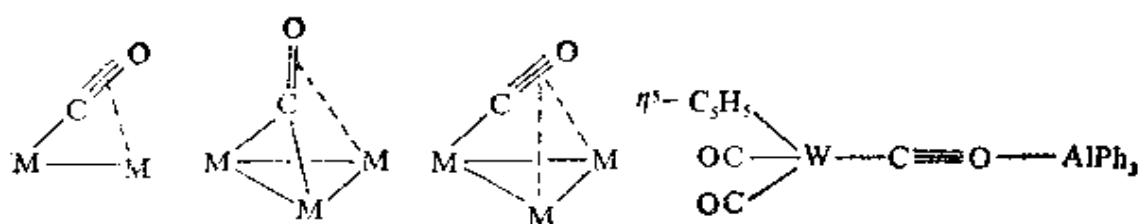
CO 可作为端基配位体, 亦可作为一种不对称的或对称的桥式配位体 (μ_2 -CO), 还可作为一种三重桥式配位体 (μ_3 -CO):



在所有这些情况中, CO 均为 η^1 , 但金属的连通度从 1 增加到 3。值得注意的是: 在 μ_2 -桥式羰合物中, 角度 $M-C(O)-M$ 通常极尖锐 ($77\sim 80^\circ$); 而在有机羰合物中, $C-O(O)-C$ 角度特征为 $120\sim 124^\circ$ 。这表明两种情况下键型的根本不同, 并指出在桥式金属羰合物中, 存在 2 电子 3 中心键的可能性 (§ 6.4.1)。配位点数也能增高, 最近的结构测定给出例子, 认为 CO 中的一个或两个 π^* 轨道提供给 1 个或 2 个 M 原子成 η^2 键^{38b}。在 $AlPh_3$ 加合物中也检出一个二重 η^1 -桥式模型^{38c}, 使人想到等电子的 ON^- 配位体的

^{38b} W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, and H. Biersack, A novel mode of coordination in the structural chemistry of carbonyl metal compounds, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **18**, 960~61 (1979). 其中有参考文献, 也见 J. A. Marsella and K. G. Caulton, Molecular-dynamics of the four-electron bridging carbonyl, *Organometallics* **1**, 274~79 (1982); W. A. Herrmann, J. Biersack, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, R. Siegel, and D. Rehder., Carbon monoxide—a six-electron ligand? *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1692~99 (1981).

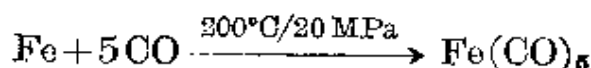
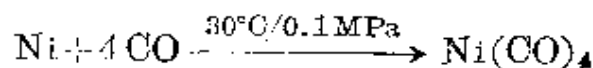
^{38c} J. M. Burlich, M. E. Leonowicz, R. B. Petersen, and R. E. Hughes Coordination of metal carbonyl anions to triphenyl-aluminum, -gallium, and-indium, *Inorg. Chem.* **18**, 1097~1105 (1979).



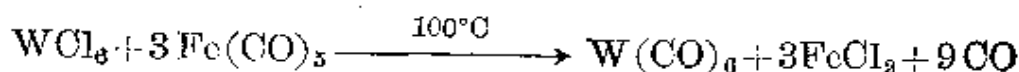
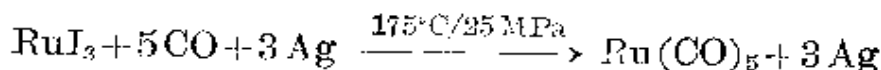
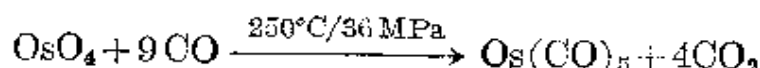
桥式模型 (§ 8.8):

在以后涉及过渡金属化学的章节中, 我们会发现各种类型的金属羰合物对于使金属簇稳定化和插入到 $M-C$ 键中 (§ 8.6), CO 也有着无可比拟的能力。合成路线包括:

a) 直接反应, 如:



b) 还原羰基化作用, 如:



c) 光解或热解:

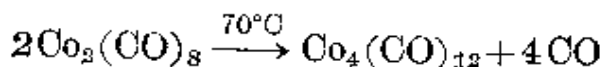
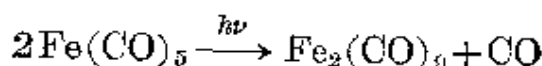
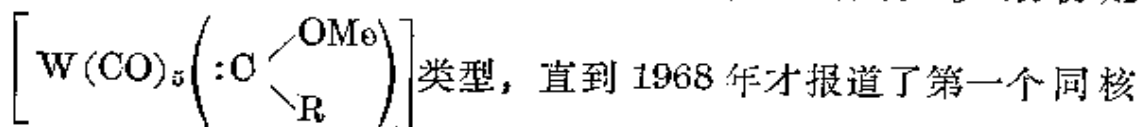
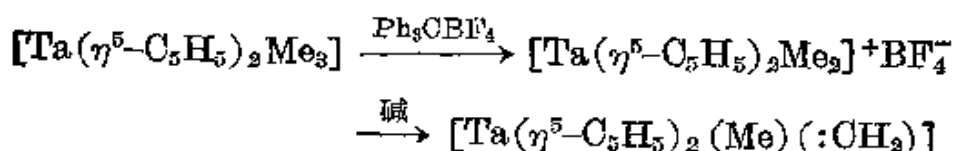


表 8.12 中所列出的单配位点有机配位体还有其它类型: 碳烯 ($=CR_2$)、胂宾 ($=CR$) 和碳化物 (C)。1964 年, E. O. Fischer 和 A. Maasböl 首次报道了稳定的碳烯配合物³⁹。最初是

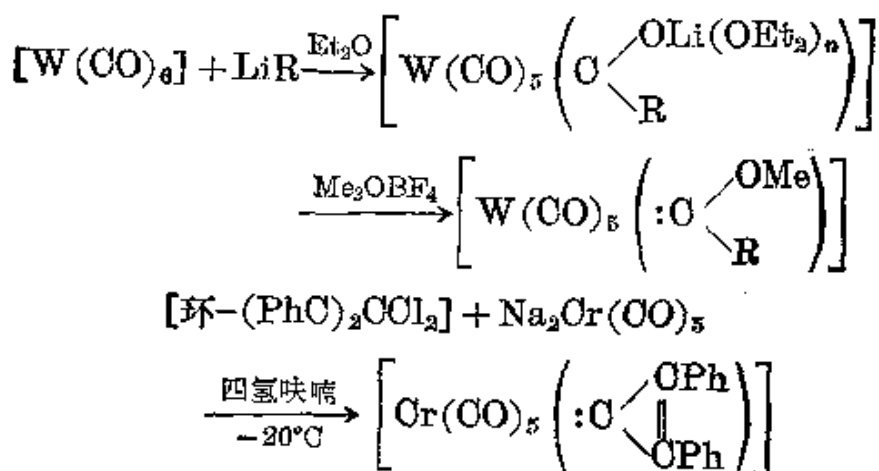


³⁹ E. O. Fischer. On the way to carbene and carbyne complexes, *Adv. Organometallic Chem.* **14**, 1~32 (1976).

碳烯配合物 $\left[\text{Cr}(\text{CO})_5 \left(\text{:C} \begin{array}{c} \text{CPh} \\ \parallel \\ \text{CPh} \end{array} \right) \right]$; 含有母体甲叉基 :CH_2 的碳烯的分离至 1975 年才达到⁴⁰。



其它的制备途径有:

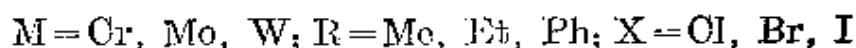
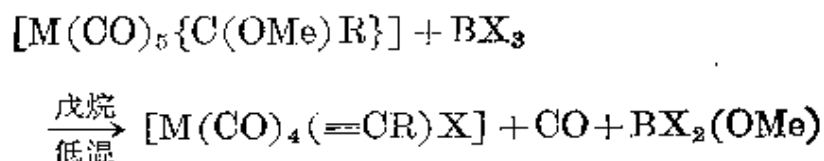


金属的形式氧化态是零。正如所预料的, $\text{M}-\text{C}$ 键比与烷基结合的 $\text{M}-\text{R}$ 键略微短些, 但显著地比 $\text{M}-\text{CO}$ 键长, 暗示出 $\text{M}-\text{C}$ 键仅仅具有有限的双键 $\text{M}=\text{O}$ 特征, 例如, 在 $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{Me})(\text{CH}_2)]$ 中 $\text{Ta}-\text{CH}_2$ 220.6 pm, $\text{Ta}-\text{CH}_3$ 225 pm。在 $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}\}]$ 中 $\text{W}-\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$ 205 pm, $\text{W}-\text{CO}$ 189 pm。在 $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{C}(\text{OMe})\text{Me}\}(\text{PPh}_3)]$ 中 $\text{Cr}-\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ 204 pm, $\text{Cr}-\text{CO}$ 186 pm。碳烯配合物是高度活性的物质^{39, 39}。

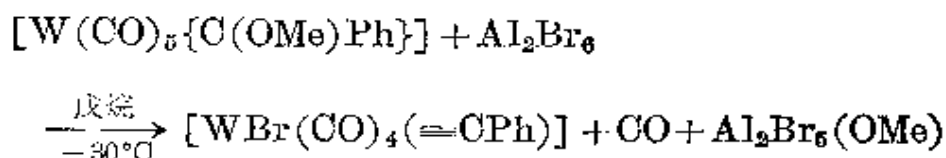
碳烯配合物于 1973 年首次制得, 是通过未曾预料到的甲氧基

⁴⁰ R. R. Schrock, The first isolable transition metal methylene complex and analogs. Characterization, mode of decomposition, and some simple reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6577~78 (1975); L. J. Guggenberger and R. R. Schrock, Structure of bis (cyclopentadienyl) methylmethylenetantalum and the estimated barrier to rotation about the tantalum-methylene bond, *ibid.* 6578~79.

碳烯配合物和三卤化硼的反应:

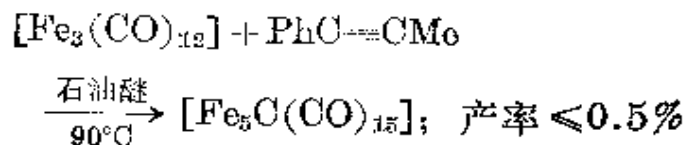


有几条其它的途径现在也适用,其中 BX_3 用 $AlCl_3$, $GaCl_3$, Al_2Br_6 或 Ph_3PBr_2 代替,如:



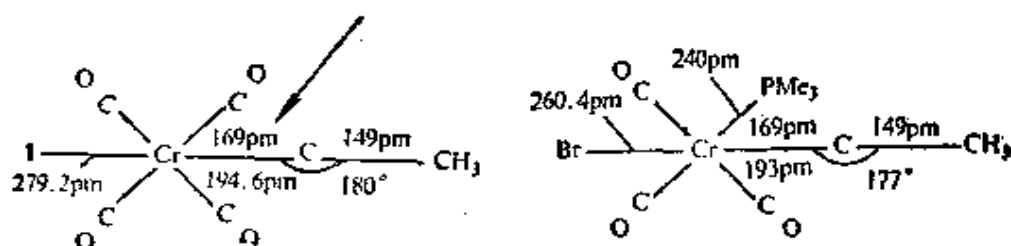
X-射线研究使得所预料的短的 $M-CR$ 距离得到了证实,但碳烯中碳原子的键角不总是线型的,参见下页附加的一些结构数据。红色的、四方锥形钨(VI)配合物 $[W(=CCMe_3)(=CHCMe_3)(CH_2CMe_3)(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)]$ 是一个以具有烷基、烷叉和次烷基这所有三种类型 η^1 配位体为特征的化合物,其中 $W-O$ 距离,对新戊基是 226 pm,对新戊烷叉是 194 pm,对顶点的新戊次烷基是 176 pm,相应的 $W-C-C$ 角度分别是 125° , 150° 和 175° ^{40a}。

碳化-配合物 $[Fe_5C(CO)_{15}]$ 于 1962 年首次得到,它是在一个机理至今尚未明了的反应中得到的一种意外的副产物,产率极低:

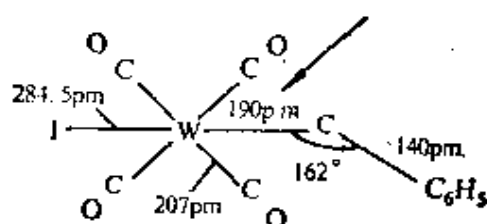


^{40a} M. R. Churchill and W. J. Youngs, The crystal structure and molecular geometry of $[W(=CCMe_3)(=CHCMe_3)(CH_2CMe_3)(dmpe)]$, a mononuclear tungsten (VI) complex with metal-alkylidyne, metal-alkylidene and metal-alkyl linkages, *Inorg. Chem.* **18**, 2454~8 (1979).

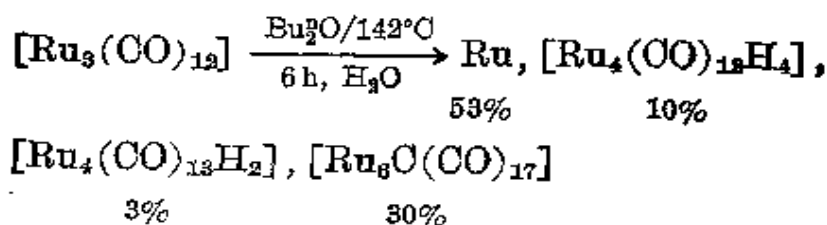
这是已知的最短的 Cr—C 距离。对比 Cr—C 单键为 217~222 pm 而 Cr(CO)₆ 中的单键为 191 pm



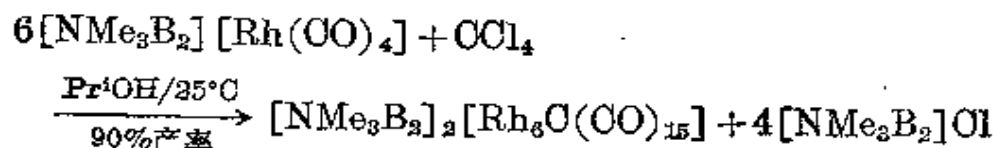
对比 W—C 单键为 227~232 pm
而 W(CO)₆ 中为 206 pm



最近已明显看到单独的 O 原子完成可预定的立体功用和电子功能,对于这些配合物的合成正开始出现某些更系统些的探讨⁴¹。有三条路线是有希望的。对于 Fe, Ru, Os 的衍生物在小心控制条件下热解得到可观的尽管是无法解释的产率,例如,

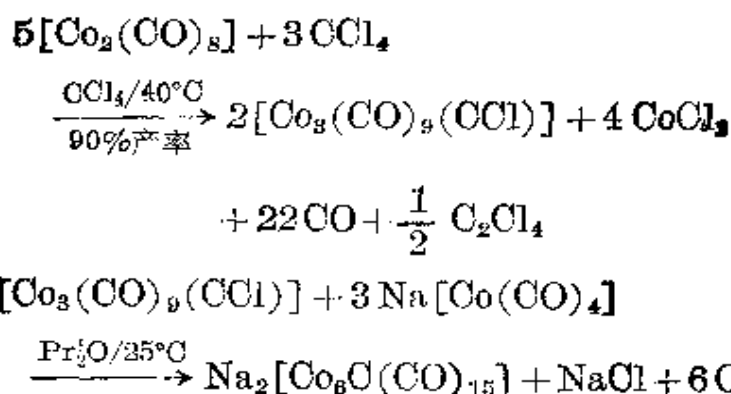


对于 Co 和 Ru 碳化羰基簇合物,可用 CCl₄ 作为 C 的来源,例如,



⁴¹ P. Chini, G. Longoni, and V. G. Albano High nuclearity metal carbonyl clusters, *Adv. Organometallic Chem.* **14**, 285~344 (1976), M. Tachikawa and E. L. Muetterties, Metal carbide clusters, *Prog. Inorg. Chem.* **28**, 203~38 (1981). D. H. Farrar, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, and J. N. Nicholls, A high-yield synthesis of Ru₅C(CO)₁₅ by the carbonylation of Ru₆C(CO)₁₇, *JCS Chem. Comm.* 1981, 415~16.

不过 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 不能直接进行类似的反应,因为它能被 CCl_4 氧化为 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$; 然后通过人们熟知的三重桥式氯甲基衍生物 $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{CCl})]$ 而以两步进行的反应:



第二步可认为是一个氧还共聚反应,并且能够用于合成更大的簇,如:

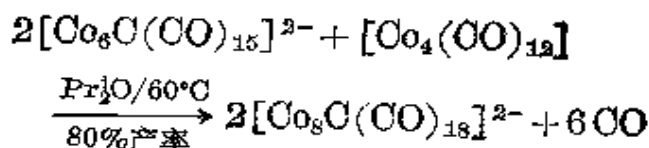


表 8.14 列出了已知的这些化合物的例子,图 8.22~8.28 给出了有代表性的结构^{41, 42}。 $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]$ 包括一个由 $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ 基团所组成的底面为四边形的四方锥形,式中唯一的 C 原子恰好对称地分布于底平面以下;与“等电子的”铁硼烷结构 $[\text{Fe}(\text{B}_4\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ 的类似性业已有过讨论 (§ 6.4.5),形式电子数规律指出碳化 C 对于簇键贡献出了四个电子。对于 86-电子的簇化合物 $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ 和 $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$ 已经确定了八面体的 M_6 原子簇(图 8.23),而 90-电子的物质 $[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{3-}$ 以中心碳原子周围的 Rh_6 三角棱锥形配位为特征(图 8.24)。在 $[\text{Rh}_5\text{C}(\text{CO})_{19}]$ (图 8.25) 和 $[\text{Co}_5\text{C}(\text{CO})_{18}]^{2-}$ (图 8.26) 中发现了更为复杂的几何构

⁴² V. G. Albano, P. Chini, G. Chini, M. Sansoni, D. Strumolo, B. T. Heaton, and S. Martinengo, Stabilization of carbonyl clusters by a carbide atom: synthesis and characterization of $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}\text{O}]^{2-}$ and of paramagnetic $[\text{Co}_6(\text{CO})_{14}\text{Cl}]^-$ anions, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5027~8 (1976).

表 8.14 某些碳化羰基金属簇合物⁽⁴²⁾

$[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$	黑	$[\text{Co}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^-$	暗褐, 顺磁
$[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$	黑红	$[\text{Co}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$	红褐
$[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$	黑	$[\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{18}]^{2-}$	褐
		$[\text{Co}_{18}(\text{C})_2(\text{CO})_{24}\text{H}]^{4-}$	褐
$[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$	红		
$[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$	深红	$[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{13}]^{3-}$	褐红
$[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{L})]$	橙	$[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$	黄
$[\text{Ru}_6(\text{芳基})\text{C}(\text{CO})_{14}]$	暗红	$[\text{Rh}_8\text{C}(\text{CO})_{19}]$	黑
		$[\text{Rh}_{12}(\text{C})_2(\text{CO})_{24}]^{2-}$	黑
$[\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$	橙	$[\text{Rh}_{12}(\text{C}_2)(\text{CO})_{26}]$	黑
$[\text{Os}_7\text{C}(\text{CO})_{19}(\text{H})_2]$	褐	$[\text{Rh}_{15}(\text{C})_2(\text{CO})_{28}]^-$	褐
$[\text{Os}_8\text{C}(\text{CO})_{21}]$	紫		

注: 最近用一个 VIIA 金属又合成了一个样品^{42a}, 即红色物质 $[\text{Re}_7\text{C}(\text{CO})_{21}]^{2-}$ 。

型: 这两个等电子的簇合物不是等结构的, 然而只要经过轻微的扭转(假设)即可将这一个转化为另一个。在四方反棱柱 $[\text{Co}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$ 中的中心碳化 C 形式上是 8-配位的, Co—C 距离在 195~220 pm 范围内, 平均值为 207 pm。对于含有两个碳化 C 原子的大 Rh 簇合物, 发现了更为复杂的结构: $[\text{Rh}_{12}(\text{C}_2)(\text{CO})_{26}]$ (图 8.27, 没有对称元素, 但清楚地看到 Rh_{12} 簇环绕着一个乙基 C_2 单元, 其中 C—C 距离仅有 147 pm); 此簇合物还有 14 个悬垂的端基 CO 基团, 10 个 μ_2 -CO 基团和 1 个 μ_3 -CO 基团。相反, $[\text{Rh}_{15}(\text{C})_2(\text{CO})_{28}]^-$ (图 8.28) 有单独的 6-配位(八面体的)碳化 C 原子, 对称地位于中心 Rh 的每一边, Rh 本身除 2 个 C 原子外, 还有 12 个 Rh 近邻。对于金属结构的探讨是值得注意的, 这在构筑大的簇合物及研究其化学活性和催化活性方面都起着主要的作用。

^{42a} G. Ciani, G. D'Alfonso, M. Freni, P. Remiti, and A. Sironi, A high nuclearity carbonyl cluster of rhenium stabilized by an interstitial carbide; synthesis and X-ray crystal structure of the anion $[\text{Re}_7\text{C}(\text{CO})_{21}]^{2-}$, *JCS Chem. Comm.* 1982, 339~40.

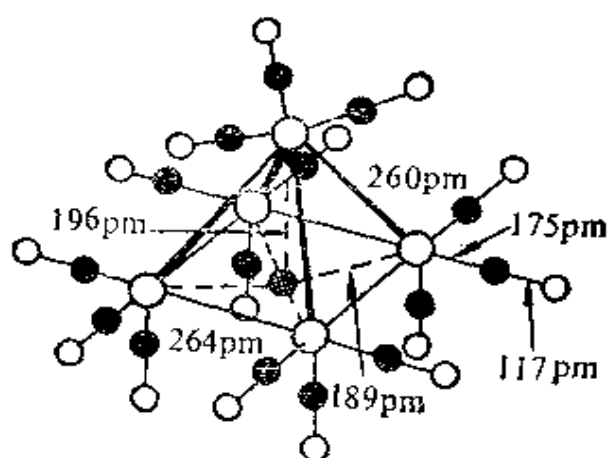


图 8.22 $[\text{Fe}_3\text{C}(\text{CO})_{16}]$ 的结构; 5-配位 C 在基面下 15 pm 处

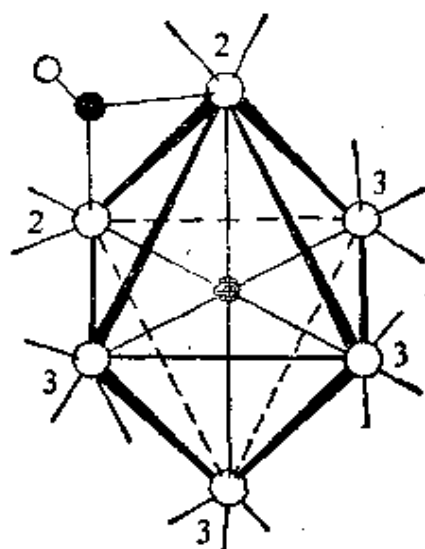


图 8.23 具有一个桥式 CO 基团的 $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$ 的结构
[等电子的二价阴离子 $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ 有一个类似的 M_6 原子簇, 但有 3 个 μ_2 -CO 基团。]

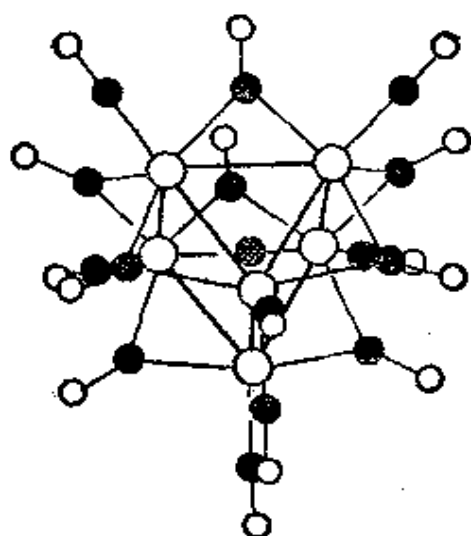


图 8.24 $[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$ 的结构 (C 由 Rh 原子构成的三角棱柱所环绕, 每一个 Rh 携带 1 个端基 CO, 其它 9 个 CO 基团在棱柱的 9 个边上成桥键。)

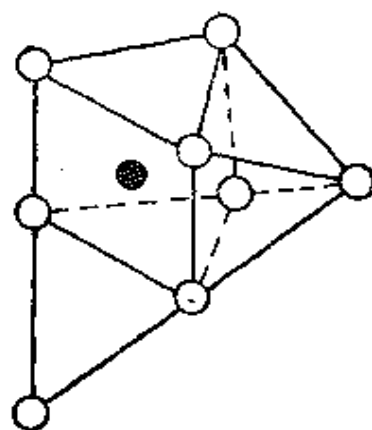


图 8.25 $[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]$ 的重原子结构 (图示出了在一个四边形面上第 7 个 Rh 覆盖于 6 个 Rh 所形成的三角形棱柱顶端, 第 8 个 Rh 位于一个三角形边沿上成桥键。有 11 个端基 CO, 6 个 μ_2 -CO 和 2 个 μ_3 -CO。)

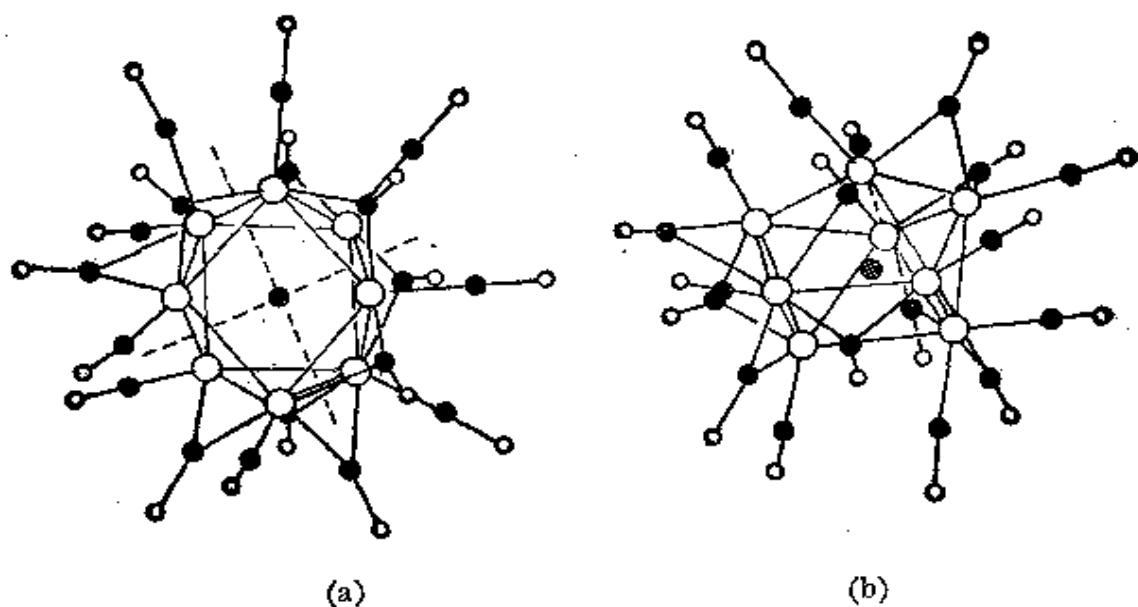


图 8.26 $[\text{Co}_9\text{O}(\text{CO})_{18}]^{2-}$ 的两种视图

[(a)可看作是由 8 个 O 决定的一个畸变四方反棱柱体 (b) 可看作畸变的、双帽三角棱柱体(参见图 8.35)]

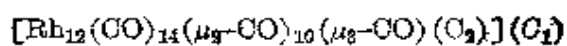
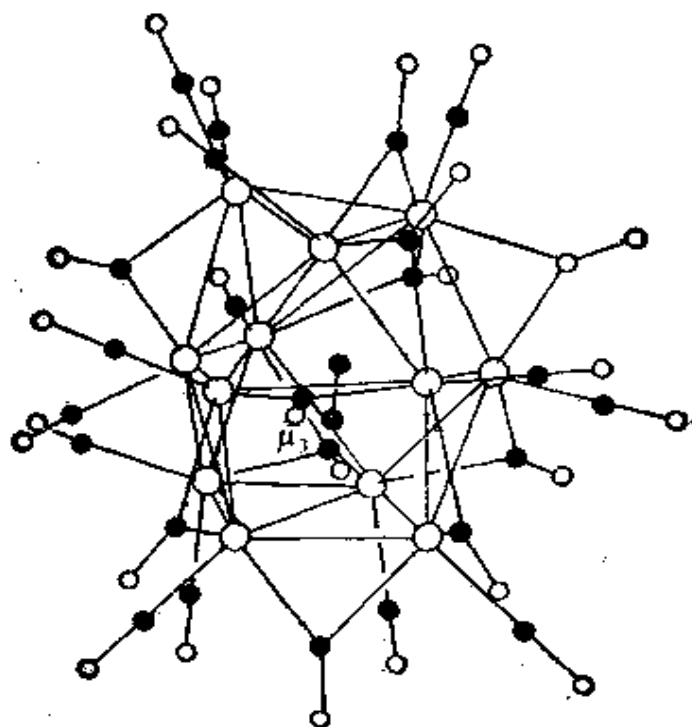


图 8.27 $\text{Rh}_{12}(\text{C}_2)(\text{CO})_{25}$ 分子结构示意图

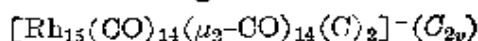
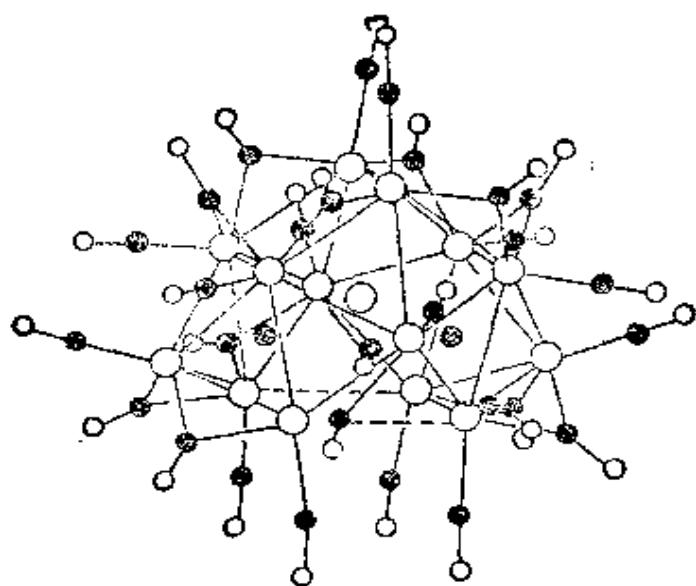


图 8.28 阴离子 $[\text{Rh}_{15}(\text{C})_2(\text{CO})_{33}]^{-}$ 的分子结构示意图

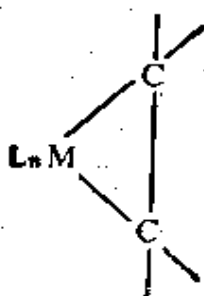
8.9.2 双齿配体

参见表 8.12 使本节上下文对应。第一个烃与过渡金属的配合物是由丹麦化学家 W. O. Zeise 1825 年分离出来的,随后几年中他对这个浅黄色化合物的性质进行了描述,现在将其分子式写为 $\text{K}[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]\text{H}_2\text{O}$ ①。100 多年来 Zeise 盐和少数几个密切相关的化合物,例如氯桥双核化合物 $[\text{Pt}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ 一直是化学的奇特现象,并且理论上难以解释,但现在看来,这是一大类基于未饱和有机分子与过渡金属成键的原始模型。对 Zeise 盐的阴离子结构已有广泛研究,图 29 示出了最近从中子衍射数据⁴³得到的精细结构。重要的特点是, a) $\text{C}=\text{C}$ 键垂直于 PtCl_3 平面,其距离仅比在游离 C_2H_4 中长 3.8 pm, b) C_2H_4 基团显著地偏

① 最初的反应并不清楚:Zeise 将 PtCl_2 和 PtCl_4 在 EtOH 中回流加热,然后用 KCl 和 HCl 水溶液处理所得的黑色固体,最终给出这种黄色的乳状产物。其后此化合物通过 C_2H_4 与 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 在 HCl 水溶液中直接反应而得到分离。

⁴³ R. A. Love, T. F. Koetzle, G. J. B. Williams, L. C. Andrews, and R. Bau, Neutron diffraction study of the structure of Zeise's salt, $\text{KPtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.* **14**, 2653~7 (1975).

离平面, 每个 O 偏离 4H 平面 16.4 pm, c) CH₂ 平面法线之间的角度是 32.5°, d) 有明确的反位效应 (§ 27.3.4), 也就是, 在 O₂H₄ 反位位置的 Pt—Cl 距离比两个顺式的 Pt—Cl 距离长 3.8 pm (标准偏差 19)。我们现在理解 Zeise 盐和所有其它烯烃配合物成键的关键正象 1951 年由 M. J. S. Dewar 提出的有洞察性的建议那样: 成键涉及到电子从烯的 π 键上贡献到 σ 对称的金属空轨道中。这个思想曾由 J. Chatt 和 L. A. Duncanson 于 1953 年在一篇有创见的论文中改进和精心推敲过, 该 Dewar-Chatt-Duncanson 理论构成了下列大多数讨论的基础^{23, 24, 29}。成键被认为是由图 8.30 所示意的两个相互依赖的成分引起。第一部分, 乙烯的充满的 π 轨道与合适指向的空的金属杂化轨道之间的 σ 重叠形成“电子对给予体键”。这种键又由于第二个成分而得到加强。第二种成分是由充满的金属 d 轨道和乙烯的空反键轨道之间的交叠引起, 这些轨道相对于键轴具有 π 对称性; 这种允许 M→C₂ 反馈 π 键协作辅助 σ C₂→M 键的情况正象 CO 配位基 (图 8.21) 一样。这两种成分变化相互作用, 使得大量的实验事实得到合理的说明。尤其是这种理论令人信服地阐明了烯相对于金属的取向和所测得的 C—O 键长。然而, 烯偏离平面的细节在这种模型上不容易定量, 累积的证据指出过去对于某些体系也许过分强调了反馈 π 键的程度。另一种极端情况, 反馈贡献也许能成为优势成份以致使 C—O 距离接近预测的单键数值。这种相互作用应作为氧化加成来描述, 得到一个包含两电子两中心 M—O 键的金属环丙烷环:



例如, 四氰基乙烯以游离配位体存在时, 形式上具有 $C \equiv C$ 双键 (133.9 pm), 但在配合物 $[Pt\{C_2(CN)_4\}(PPh_3)_2]$ 中, $C-C$ 距离 (152 pm) 是单键的长度, CN 基是向远离 Pt 和 $2P$ 原子方向弯曲的, 而且与 Pt 键合的 $2P$ 和 $2C$ 几乎共平面, 正如从 Pt^{II} 所预测的, 但不存在于(四面体的)4-配位 Pt^0 配合物中。 $[Rh(C_3F_4)Cl(PPh_3)_2]$ 提供了另一个倾向于同假-5-配位 Rh^{III} 形成金属环丙烷型配合物而不形成 Rh^I 的假-4-配位 η^2 -烯烃配合物的例子。然

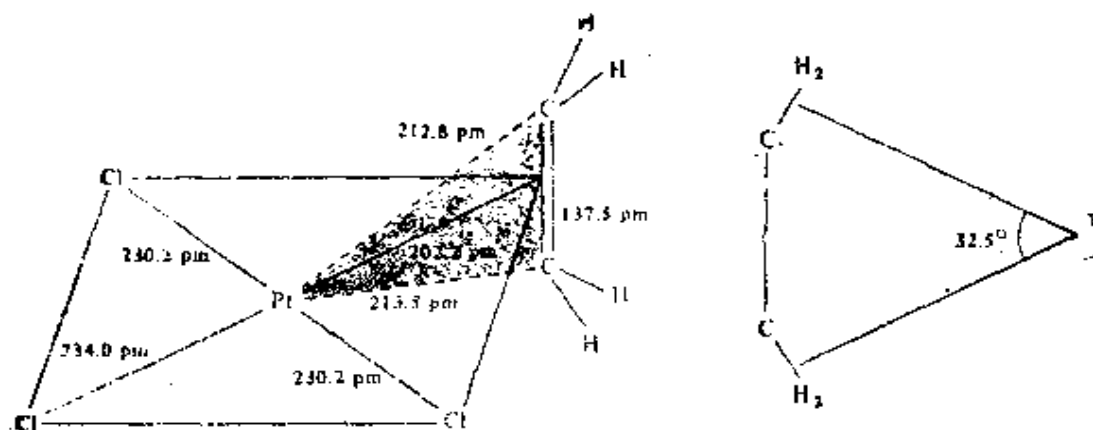


图 8.29 Zeise 盐阴离子 $[Pt(\eta^2-C_2H_2)Cl_3]^-$ 的结构
(标准偏差为: $Pt-Cl$ 0.2 pm; $Pt-C$ 0.3 pm, $C-C$ 0.4 pm)

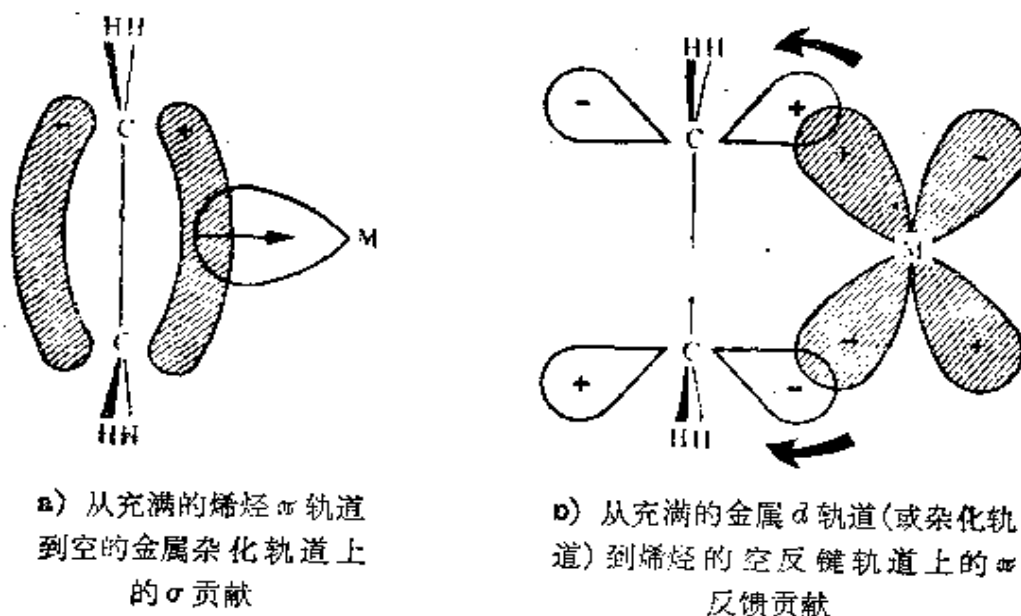
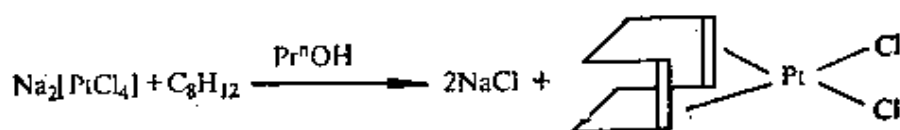


图 8.30 η^2 -烯烃金属键的两种成分示意图

而,这两种描述并不互相排斥,原则上,在它们之间可存在连续渐变。

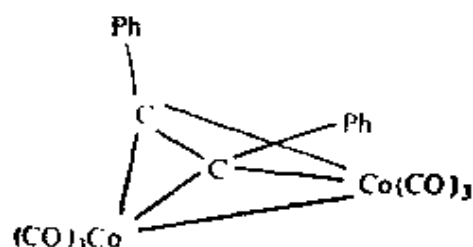
含有 $M-\eta^2$ -烯烃键的化合物一般通过结合不太强的配位体如卤离子(参见 Zeise 盐)、羰基或其它烯烃²⁹ 的直接取代而制备。用类似的方法可制备螯合双烯配合物,如:与顺-顺-环辛-1,5-二烯(COD):



大量涉及单独过渡金属化学的例子将在以后的章节时给出。对前三个过渡金属族的 η^2 -烯或-双烯配合物几乎没有报道(为什么?),而对所有后几族都有充分的描述,包括 Cu^I , Ag^I 和 Au^I 。实际上,一种烯烃分离的工业方法就是利用与 CuCl 配合物的不同稳定性。对于许多金属业已发现增加烯的烷基取代会使配合物的稳定性降低,反式取代烯比顺式取代烯得到的配合物稳定性差。关于 Rh^I 配合物,烯的 F 取代使配合物的稳定性增加,而 Cl 取代则使稳定性降低。

炔烃配合物比烯烃配合物研究得少,但它们是类似的。制备方法相同,键的描述也相似。某些情况下,如假-4-配位配合物 $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{Bu}_2)\text{Cl}_2(4\text{-甲苯胺})]$ (图 8.31)中, $\text{C}\equiv\text{C}$ 键与原来一样短,炔基垂直于配位平面。在另外的情况下,如假-3-配位配合物 $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (图 8.32)中,炔基几乎在平面内 (14°),相联结的取代基向后弯曲成 140° 角,暗示了一个介于 3-配位 Pt^0 和 4-配位 Pt^{II} 之间的中间结构。炔与烯之间一个重要的不同是前者具有三键,能以一个 σ 键和两个相互垂直的 π 键描述。这就使得 η^2 -炔烃作为桥式配位体的可能性增加。现已鉴定出了几个这样的配合物。经典的例子是: $[\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{C}_2\text{Ph}_2)]$ 通

过在 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 中的两个桥式羰基直接取代形成，结构骨架如下：



C—C 基位于 Co—Co 方向的直角位置上方，C—C 距离是 146 pm (比在游离炔中大 27 pm)，这已用来表示来自 2 个 Co 原子的离域反馈贡献。Co—Co 距离是 247 pm，而在 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 中则是 252 pm。

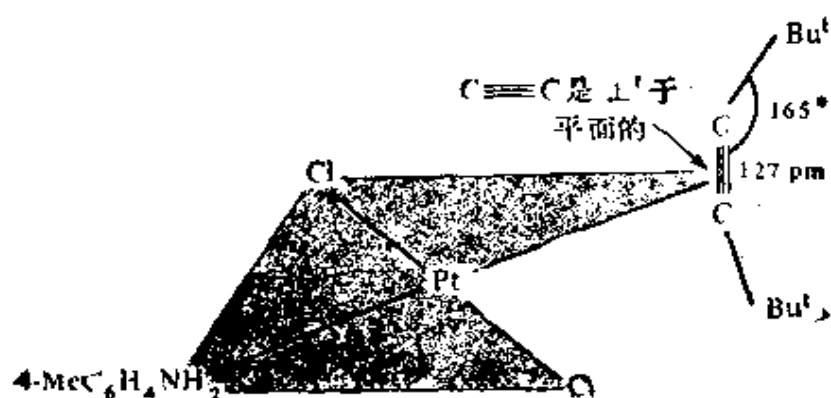


图 8.31 $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{Bu}_3)\text{Cl}_2(4\text{-甲苯胺})]$ 的结构

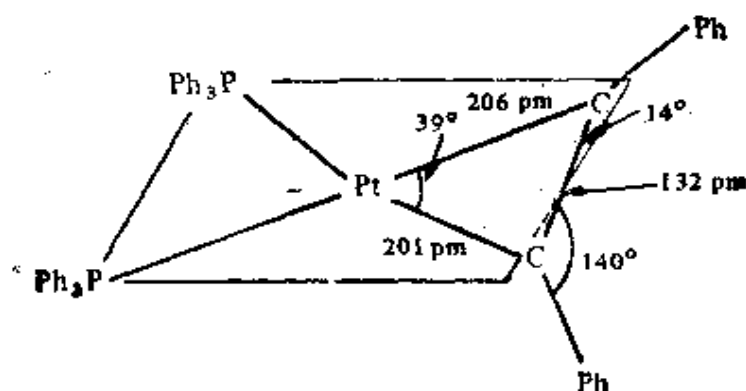
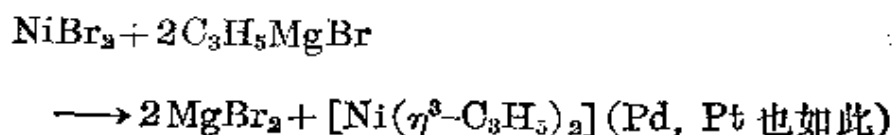


图 8.32 $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ 的结构

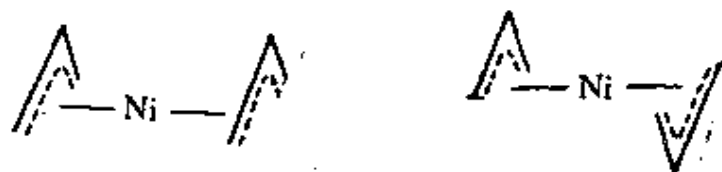
8.9.3 三齿配体

1960 年有几个研究小组分别确认了烯丙基 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ 能作为 η^3 -配位体的可能性, 从那时起此领域兴旺起来, 部分原因是它在均相催化上的重要性, 部分原因是由于新的立体可能性和互变现象可以由质子 nmr 谱研究。有许多可用的合成路线, 颇有代表性的如下:

a) 烯丙基 Grignard 试剂:

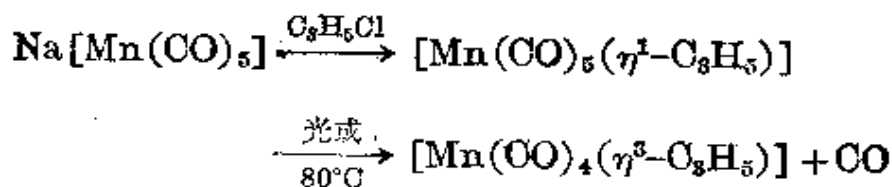


得到一个顺式异构体和反式异构体的混合物。



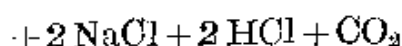
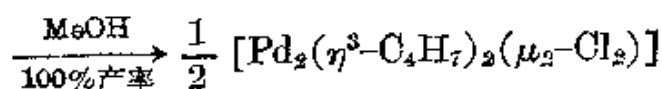
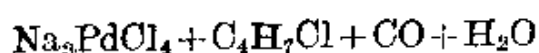
三重- $(\eta^3\text{-烯丙基})$ 配合物 $[\text{M}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ 可类似地从 V, Cr, Fe, Co, Rh, Ir 制备, 四重配合物 $[\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ 从 Zr, Th, Mo 和 W 制备。

b) η^1 -烯丙基到 η^3 -烯丙基的转换:

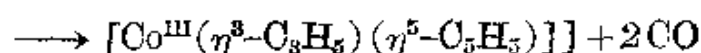
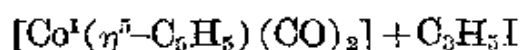
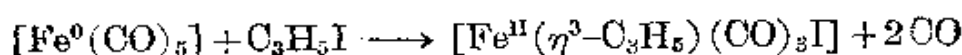


许多其它 η^1 -烯丙基羰基配合物类似地通过失去 1 个 CO 转化为 η^3 -烯丙基配合物。

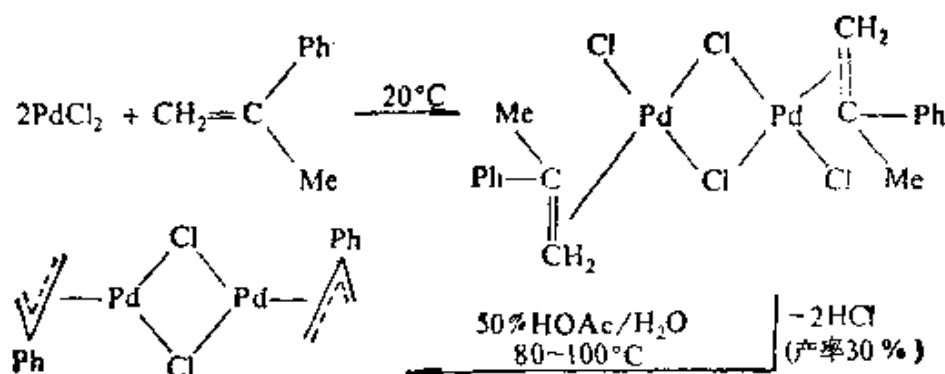
c) 从烯丙基卤化物(如 2-甲基烯丙基卤化物)制备:



d) 烯丙基卤化物的氧化加成:



e) 从烯烃金属卤化物配合物中消除 HCl, 如:



η^3 -烯丙基配合物中的键可以通过图 8.33 所阐明的定性 MO 理论描述。3 个烯丙基 C 原子的 p_π 轨道结合可得到图 8.33 上部所示出的 3 个轨道, 每个轨道相对于 O_3 平面保留 σ 对称性, 但另外有 0, 1 或 2 个节垂直于此平面。适当对称性的金属轨道与这三个轨道结合形成成键 MO 如图 8.33 底部所示。事实上, 这些轨道参与成键的程度取决于其相对的能量、半径的弥散以及轨道重叠的实际程度。充填这些成键 MO 的电子可认为是来自烯丙基的 π 电子云和金属两方面, 来自充满的金属杂化轨道“反馈贡献”的可能性也存在。实验上所观察到的现象, 关于 3C 原子的 M—C 距离和 O_3 平面对于金属原子平面的倾斜是变化无常的, 在任何定量

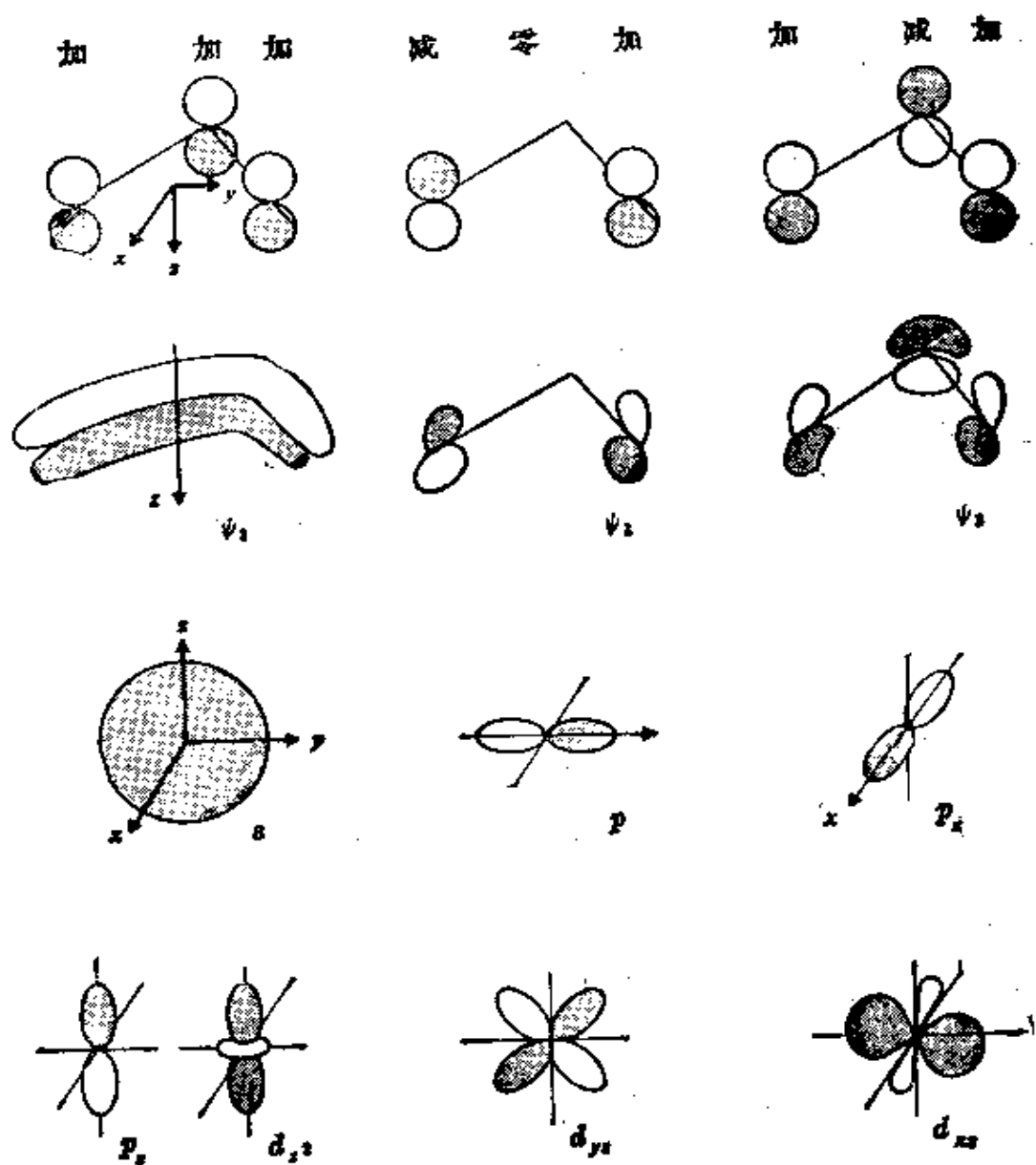


图 8.33 α -烯丙基配合物中轨道的可能组合示意图
(取 C_3 平面下方 M 原子的 s 轴为成键方向。图的上半部示出了在 SO 原子上的 p_x 轨道的适当组合，其下是最有希望形成成键作用的金属轨道。)

处理中(假如有的话)这些现象必须得到解释。

除了作为 η^1 和 η^3 配位体外, 烯丙基也作为桥式配位体通过 η^1 键合一个金属原子, 以及利用烯官能团 η^3 键合第二个金属原子。例如, $[\text{Pt}_2(\text{acac})_2(\eta^1, \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ 具有二聚结构, 如图 8.34 所示。此化合物从 $[\text{Pt}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ 制得, 先是用 HCl 处理得到聚合的 $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]$, 然后用乙酰丙酮铈(I)盐处理。

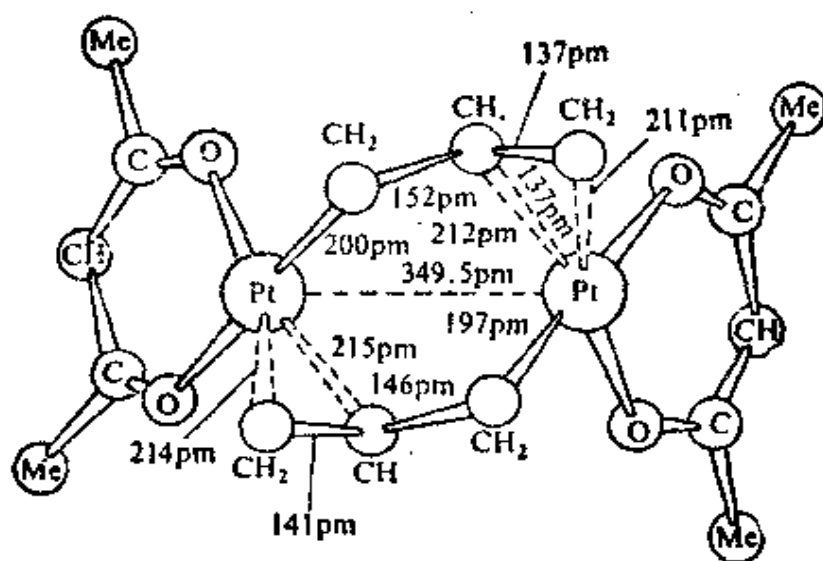
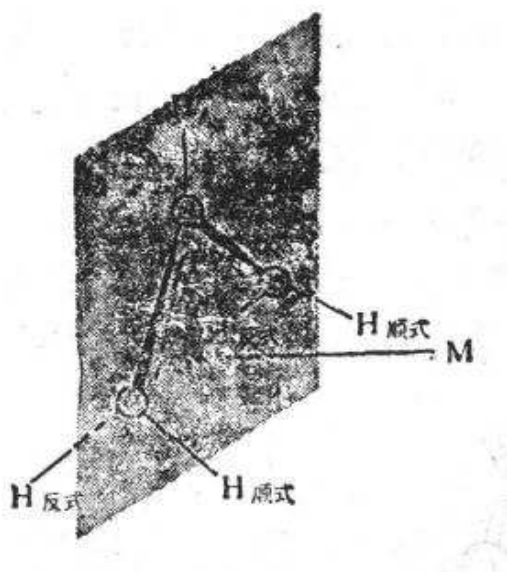


图 8.34 $[\text{Pt}_2(\text{acac})_2(\eta^1, \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ 的结构

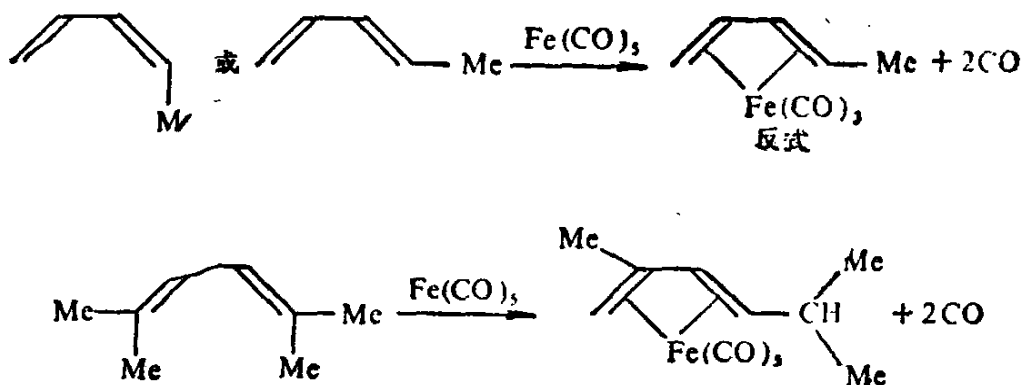
[图中示出了桥式的烯丙基。每一个烯丙基以 η^1 键合一个 Pt 同时以 η^3 键合另一个 Pt。原子间距以 pm 表示。标准偏差对于 $\text{Pt}-\text{C}$ 为 5 pm, 对 $\text{C}-\text{C}$ 约为 7 pm。Pt 对于 $\eta^3\text{-C}_2$ 基团的中心距离为 201 pm, 非常接近于 $\eta^1\text{-Pt}-\text{O}$ 的距离(199pm)。]

许多 η^3 -烯丙基配合物在室温或略高些的温度下是不断变化的 (§ 19.4), 这种性质已用 ^1H nmr 谱广泛地研究过⁽²⁰⁾。有可能出现非常的配合模式, 最简单的交换可能通过瞬时存在的 η^1 -烯丙基金属中间体在顺-H 和反-H 原子之间发生, 不断变化的行为在低温下减缓, 并且观察到从各种类型 H 原子分裂的共振谱。将烯丙基结合到一个环体系中限制其运动, 可使变化有时受到抑制。



8.9.4 四齿配体

共轭双烯如丁二烯和其开链同系物可作为 η^4 -配位体, 这种配合物一般从金属羰基配合物由双烯直接取代 2CO 制备。可能存在的双烯同分异构和重排如下图所示:



在描述这些配合物的成键时并不涉及任何新的原则, 双烯体系中 $4p_\pi$ 轨道适当结合可用来与金属基态轨道构成 MO 以适于电子密度的贡献和反馈贡献^{43a}。当与乙烯结合时, 可以想象两种

^{43a} D. M. P. Mingos, A topological Hückel model for organometallic complexes. Part 1 Bond lengths in complexes of conjugated olefins, *JCS Dalton*, 1977, 20~25.

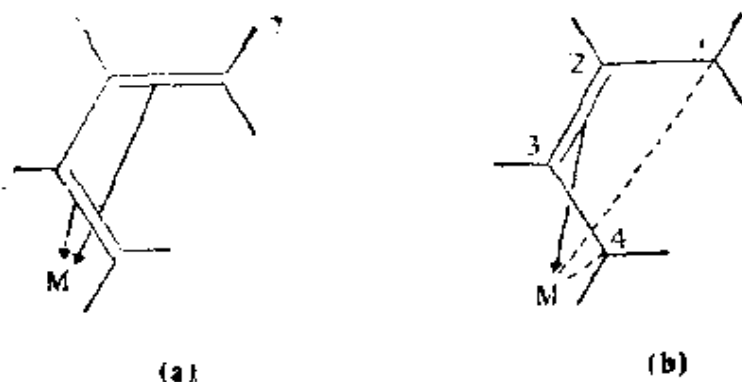
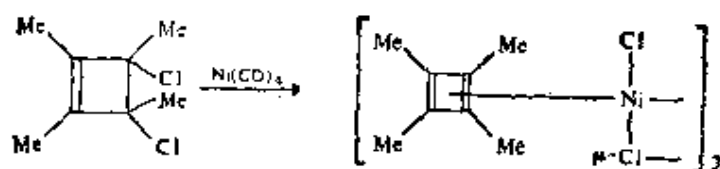


图 8.35 在 1, 3-双烯配合物中关于成键的两种极端形式的示意图
 [(a) 将成键认为是两个几乎独立的 η^2 -烯-金属键 (b) 对 $C_{(1)}$ 和 $C_{(4)}$ 有 σ 键, 而 $C_{(2)}-C_{(3)}$ 上有一个 η^2 -烯-金属键]

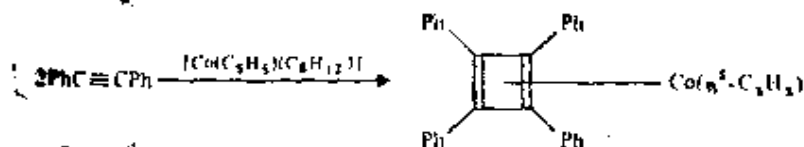
极限的情况, 以图 8.35 示意。与此观点一致, 在双烯配合物中, $C-C$ 距离改变了, 中心 $C_{(2)}-C_{(3)}$ 距离常常短于两边的 $C-C$ 距离。

环丁二烯配合物的存在也是完全确定的, 然而它们必须由间接的路线合成, 因为这种母体双烯或者不稳定或者不存在。一般可以使用四种路线:

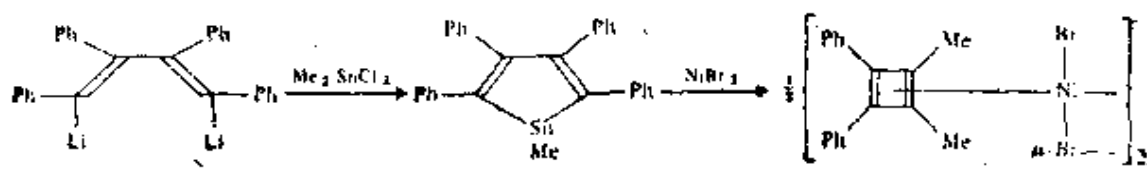
(a) 双卤环丁二烯的脱卤, 如:



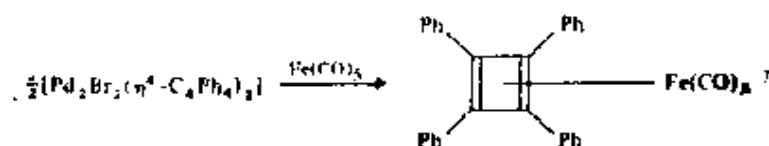
(b) 炔的环二聚反应, 如, 用环戊二烯基-(环辛-1, 5-二烯) 钴:



(c) 从金属环戊二烯制备:



(d) 从其它环丁二烯配合物进行配位体变换:



环丁二烯配合物中成键的原理解释在前几节的主要内容已概括给出,并用图 8.36 阐明。环丁二烯配合物提供了一个通过给金属配位而使配位体稳定的典型例子。实际上, H. C. Longuet-Higgins 和 L. E. Orgel 在 (1956) 合成最早的例子 3 年以前就从理论上进行了预测。在(假设的)游离环丁二烯分子中, 4 个 π 电子中有 2 个占据在 ψ_1 上, 两个简并的 ψ_2, ψ_3 轨道中各有一个未成对电子占据。给金属的配位提供了进一步的相互作用, 避免了这种不稳定的构型。也可参见铁硼烷的讨论 (§ 6.4.5)。

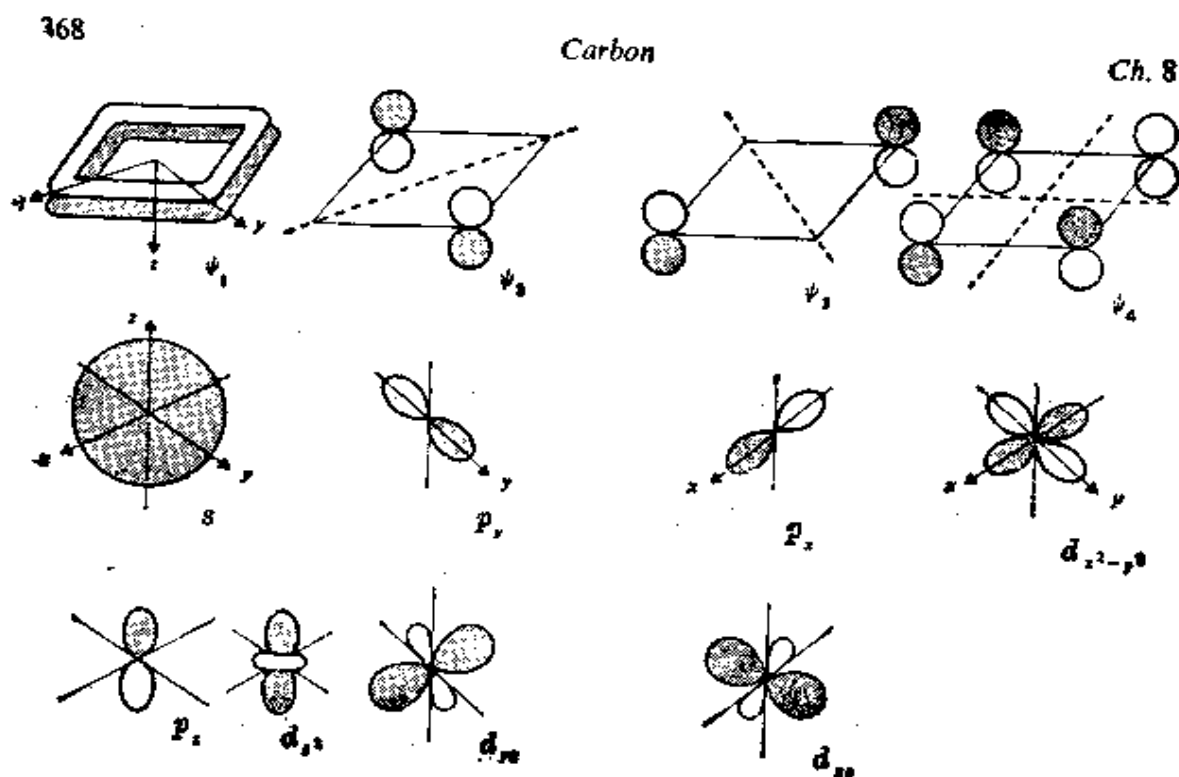


图 8.36 η^2 在描述金属环丁二烯配合物的成键中所用到的轨道

8.9.5 五齿配体

前面已经提到过双(环戊二烯)铁 $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ 在有机金属化学发展中的重要性(§ 8.9)。该化合物为橙色晶体,熔点 174°C ,具有特殊的热稳定性($>500^\circ\text{C}$)和值得注意的结构,当其被首次确定时,这种结构是独一无二的。它也具有广泛的芳香型反应化学,也就是俗名为“二茂铁”的化学。二茂铁在晶态中的分子结构特征是具有两个平行的环;过去一度认为这两个环是交错排列的(D_{5d}),如图 8.37 a, b 所示。因为只有这样才能与晶体学空间群所要求的分子反演中心相一致(C_{2h} , $Z=2$)。然而气相电子衍射数据指出二茂铁的平衡结构是重叠的(D_{5h}),如图 8.37 c 所示,并不交错。内部转动位垒相当低,约为 $4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。最近 X-射线晶体学^{43b} 和中子衍射研究^{43c} 证实了这个一般性的结论,空间群对称性的要求通过几乎重叠分子的无序排列而达到(环之间的扭转角约 9° , 不是象精确重叠环那样为 0° , 也不象交错构型为 36°)。在低于 169 K 时,分子成为有序的,扭转角保持约 9° 。环之间的垂直距离是 325 pm (参见石墨的 335 pm), 平均原子间距为: $\text{Fe}-\text{C} 203 \pm 2\text{ pm}$, $\text{C}-\text{C} 139 \pm 6\text{ pm}$ 。Ru 和 Os 的同系物 $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ 具有类似的分子结构,有平行重叠的 C_5 环,键的分子轨道描述可以按照前几节中所指出的思路发展,并在专栏中详细说明。因为二茂铁的重要性,已有对分子中能级精细次序的大量计算,然而结果略有出入,这取决于所作的假设和采取的计算方法。现在涉及到成键的总的观点是一致的。最近的一套结果(1976 年)在专栏中归纳给出。

^{43b} P. Seiler and J. D. Dunitz, A new interpretation of the disordered crystal structure of ferrocene, *Acta Cryst.*, **B35**, 1068~74 (1979).

^{43c} F. Takusagawa and T. F. Koetzle, A neutron diffraction study of the crystal structure of ferrocene, *Acta Cryst.*, **B35**, 1074~81 (1979).

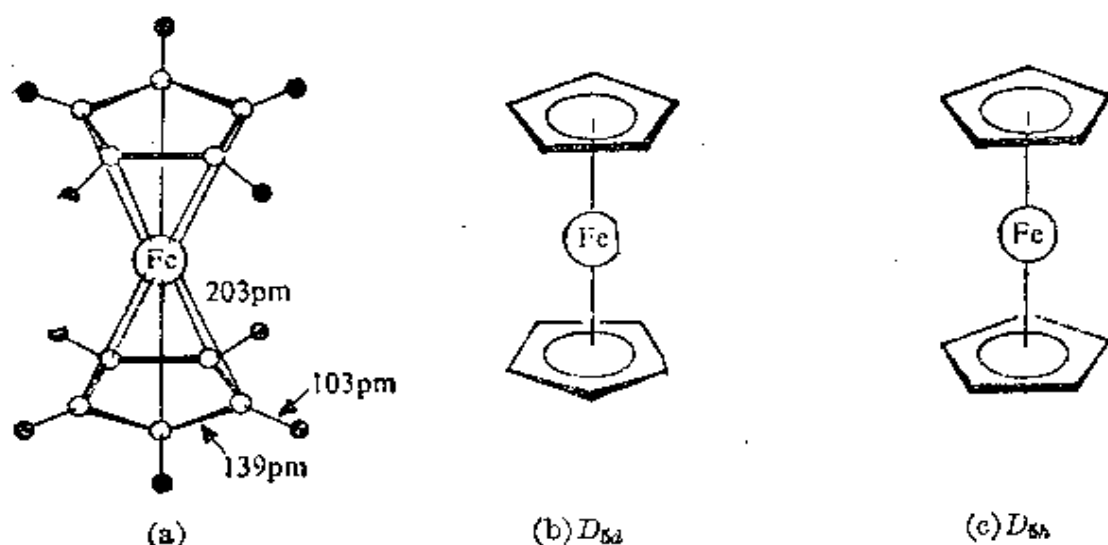


图 8.37 二茂铁 $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ 的结构以及一个习惯的速记表示法(见正文 § 8.9.5)

关于 $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ 成键的分子轨道描述

平面的 C_5H_5 基上 5 p_π 原子轨道可结合得到 5 组分子轨道, 如图 A 所示。一种结合对于环(a)呈全对称, 还有两种双重简并结合中分别有一个和二个节面与环平面垂直。这 5 组分子轨道(MO)本身与第二个 C_5H_5 基的类似的一套 MO 两两成对结合。图 B 示出了其中的一种具有反演对称的结合型式(德语 *gerade* 偶数), 而另一种结合是反演反对称的(*ungerade* 奇数)。这些结合分别以 *g* 和 *u* 标记, 它们依次与具有类似对称性的金属轨道结合。示于图 B 中的每一种结合[(配位体轨道)+(金属轨道)]原则上导致形成分子的成键 MO, 假设两套的能量相差不多的话。还有相等数量的反键结合(未示出), 用符号[(配位体轨道)-(金属轨道)]表示。然而, 值得注意的是, 不存在适当对称性的金属轨道能与标记为 e_{2u} 的简并配位体轨道结合。

关于这些结合所形成的能级详细次序的计算是一个严重的难题, 图 C 只是示出了这种次序的简图(未标度)。例如, 从图的下方开始, a_{1g} 成键 MO 主要是基于配位体, Fe 的 4s 和 3d_{z²} 轨道只有微小参与。类似地, a_{2u} 能级有极少的, 假如一点也算, 甚至更高能级的 Fe 4p_z 轨道参与, 它们形式上是能够结合的。 e_{1g} MO 由配位体的 e_g 轨道和 Fe 的 3d_{xy} 及 3d_{xz} 成键组合形成, 这对于配位体的稳定性是主要的贡献。相应的 e_{1g}^* 反键轨道在基态未被占据, 但在光学跃迁中要涉及到。 e_{4u} 成键 MO 又是主要以配位体为基础的, 但 Fe

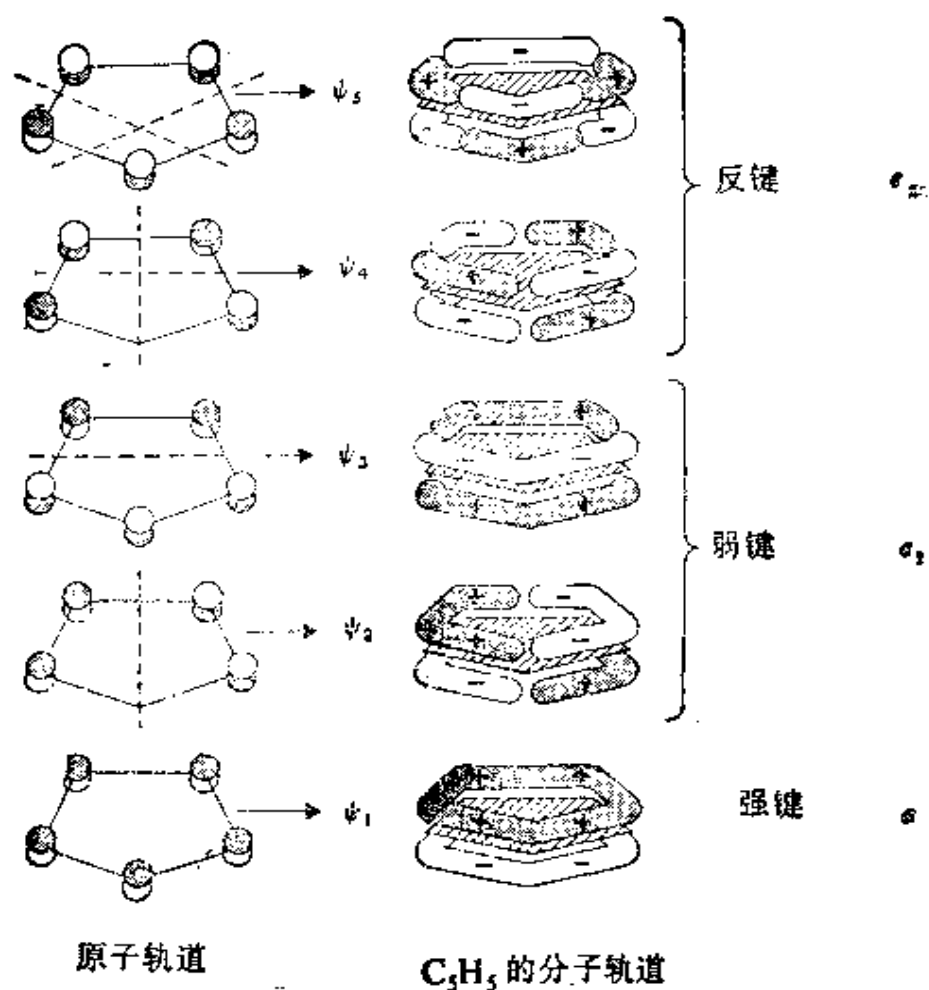


图 A C_5H_5 环上的 p_x 轨道所组合形成的 π 分子轨道

的 $4p_x$ 和 $4p_y$ 等等也有某种程度的贡献。可以看到成键轨道和非键轨道上正好有 18 个电子, 还有余地, 反键轨道未被占据。根据电子数规则, 18 个电子可认为是来源于 Fe 原子 ($8e^-$) 和两个 C_5H_5 基 ($2 \times 5e^-$), 或者来源于 Fe^{II} 离子 ($6e^-$) 和两个 C_5H_5 基 ($2 \times 6e^-$)。

$[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2]$ 与 19 电子体系 $[Co(\eta^5-C_5H_5)_2]$ 和 20 电子体系 $[Ni(\eta^5-C_5H_5)_2]$ 比较起来, 前者的稳定性是易于用成键图解释的。因为后两个物质在反键 e_g^* 轨道上有 1 个和 2 个容易氧化的电子。类似地, $[Cr(\eta^5-C_5H_5)_2]$ ($16e^-$) 和 $[V(\eta^5-C_5H_5)_2]$ ($15e^-$) 有未充满的成键 MO, 它们是高度活性的。然而, 若再与另外的基团或配位体结合, 则使简单的金属茂的 D_{5h} (或 D_{5d}) 对称性受到破坏并使轨道的能级图改变。当二茂铁接受质子得到 18 电子阳离子 $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2H]^+$ 以及考虑到其等电子中性分子 $[Re(\eta^5-$

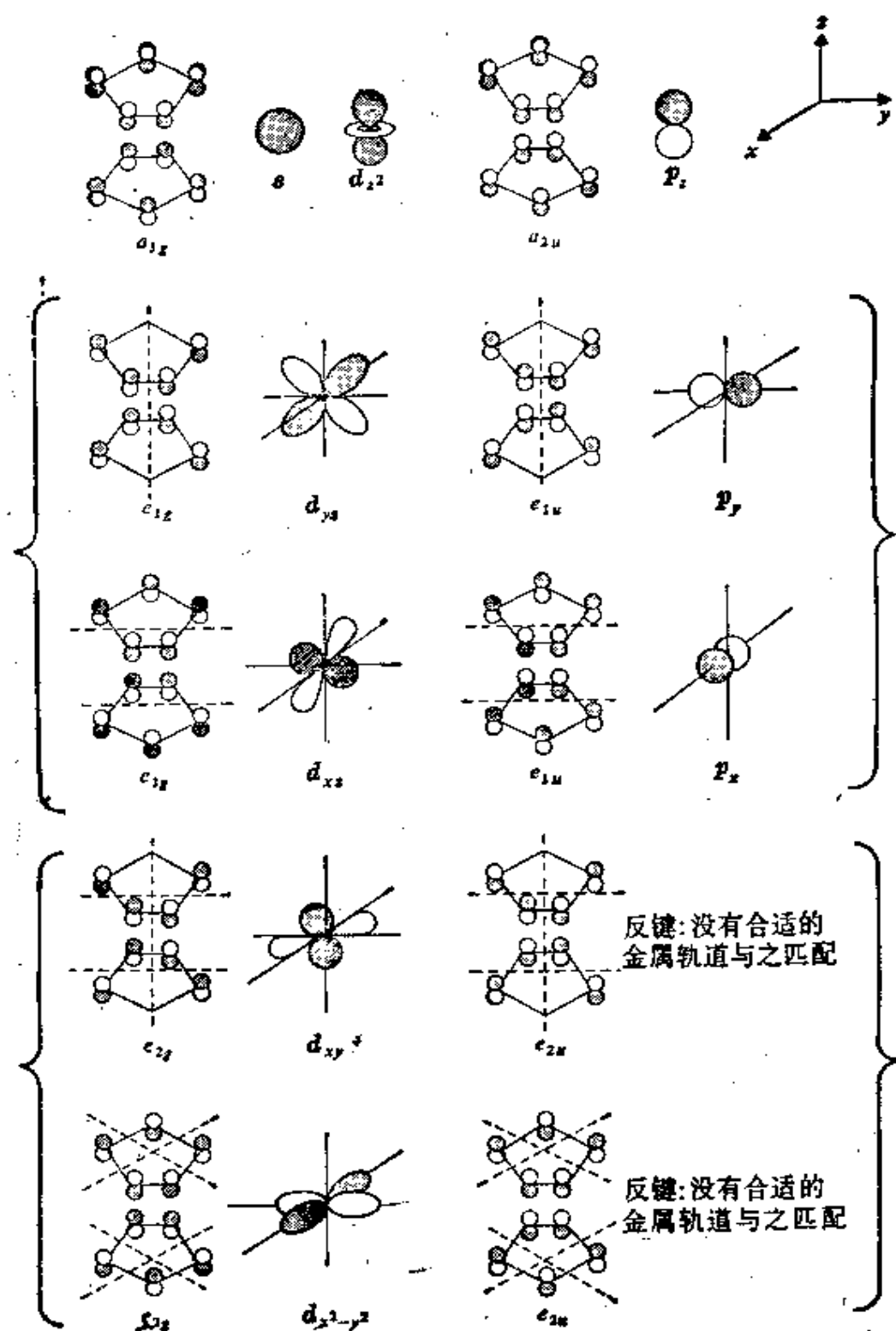


图 B

待续

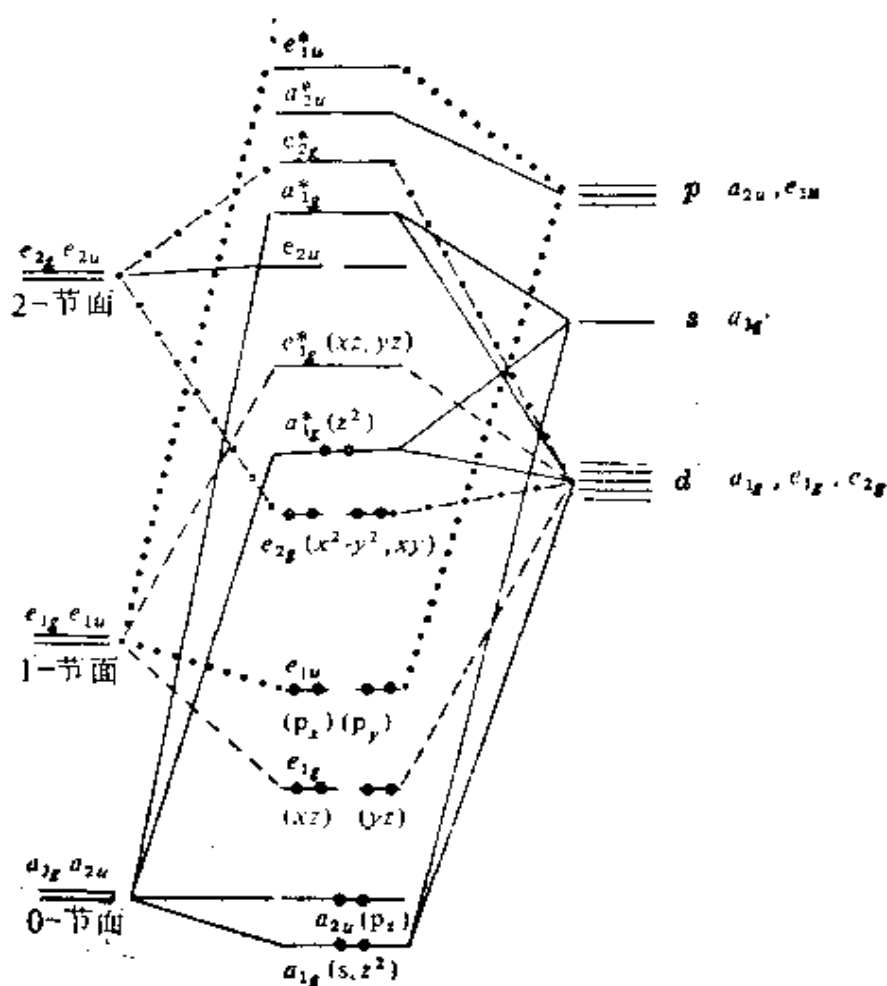
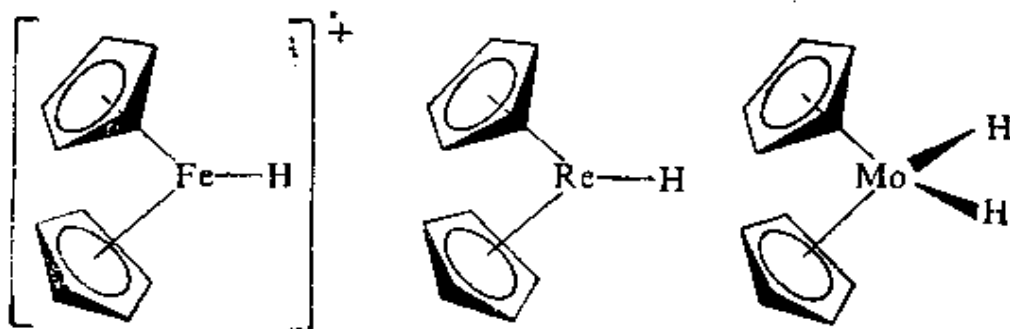


图0 二茂铁的一种定性分子轨道能级图

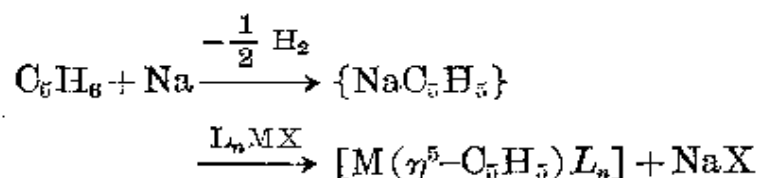
$\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}]$ (§ 24.3.5) 和 $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]$ (§ 23.3.9)时, 也发生这种情况:



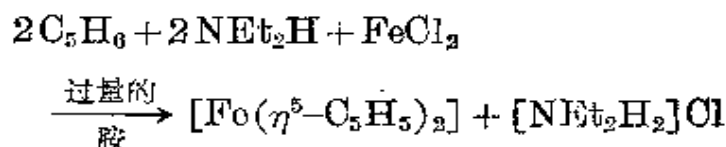
已经有一篇关于这种“弯曲金属茂”成键问题的精彩讨论⁴⁴。

⁴⁴ J. W. Lauher and R. Hoffman, Structure and chemistry of bis (cyclopentadienyl)- ML_n complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1729~42 (1976), 其中有参考文献。

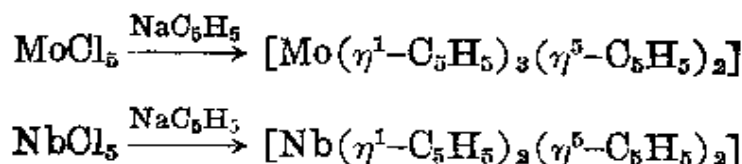
制备 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 化合物的一般路线是用 NaC_5H_5 与金属卤化物或卤化物配合物在极性溶剂如四氢呋喃、 Me_2O (沸点 -23°C)、 $(\text{MeO})\text{C}_2\text{H}_4(\text{OMe})$ 或 $\text{HC}(\text{O})\text{NMe}_2$ 中反应:



有一个尽管不那么普通但极方便的方法是用强氮碱使 C_6H_6 去质子:

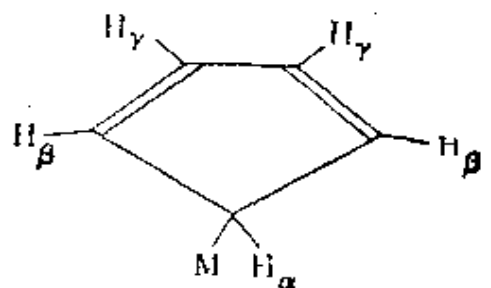


现在已经对大量的 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 配合物有了了解。等电子的黄色 Co^{I} 化合物 $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 在水溶液中稳定,其盐热稳定到约 400°C 。亮绿色的顺磁配合物 $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, 熔点 $173^\circ\text{C}(\text{d})$, 作为固体来讲是比较稳定的,但它迅速氧化成 $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 。相反,猩红色顺磁配合物 $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, 熔点 173°C , 对空气极其敏感,在 HCl 水溶液中分解得到 C_6H_6 和蓝色阳离子,也许是 $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 。其它计量化合物可举 $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]$ 和 $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4]$ 为例,这里 M 指 Zr , Hf , Th 。现在业已合成了无数的衍生物,其单核或多核金属配合物中存在有一个或多个 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, 同时还有其它配位体如 CO , NO , H 或 X 。人们心中也应清楚 C_5H_5 能通过形成 $\sigma_{\text{M-C}}$ 键而作为 η^1 -配位体,有时也得到混合型配合物如:



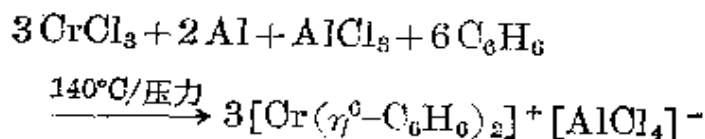
常常发现这样的化合物在溶液中是可变的,室温下, 5H 原子

使 ^1H 核磁共振尖峰上升, 在较低的温度下, 谱图一般宽化, 最终当温度低得足以能够阻止在 nmr 时标 (约 10^{-8}s) 内交换时, 就可分辨出所预计的配合物光谱。为了阐明 H 原子之所以成为等同的机制, 已设计过大量的实验, 至少在某些体系, 似乎发生非解离性的 (单分子的) 1, 2-迁移:



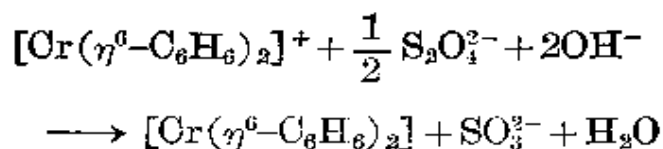
8.9.6 六齿配体

芳烃, 例如苯及其衍生物, 能够形成与二茂铁及有关物质完全类似的配合物。虽然 1955 年首次认识到这些化合物为 η^6 配合物时令人兴奋但并没有引出新的原则, 在此仅需简单讨论。但令人惊奇的是: 1919 年前当 F. Hein 用 PhMgBr 与 CrCl_3 反应时就已制得首批这样的化合物, 他将其写成“多苯基铬”化合物 $[\text{CrPh}_n]^{0,+1}$ ($n=2, 3$ 或 4); 而真正作为苯和双苯基的 η^6 -芳烃配合物的性质直到 35 年以后才被承认⁴⁵。最好的制备双 (η^6 -芳烃) 金属配合物的一般方法是由 E. O. Fisher 和 W. Hafner (1955) 设计的, 他们最初是为合成双苯铬——一种类似于二茂铁的等电子体: 在有 C_6H_6 存在时, 用金属 Al 还原 CrCl_3 , 以 AlCl_3 为催化剂:



⁴⁵ H. Zeiss, P.J. Wheatley, and H. J. S. Winkler, *Benzenoid-Metal Complexes*, Ronald Press, New York, 1966, 101 pp.

产量几乎是定量的，桔黄色 Cr^{I} 阳离子用连二亚硫酸盐水溶液还原为中性。



二苯基铬(0)形成棕黑色晶体，熔点 284°C ，分子结构(图 8.38)由在铬原子上下以重叠构型的平面平行环组成(D_{6h})；C—H 键略微倾向于金属，最重要的是，环周围的 C—C 距离不交替变化。用每个苯环上的六个 p_z 轨道²³ 可以组成象二茂铁 (§ 8.9.5) 那样的成键图。

通过 Al/AlCl_3 还原方法已经制得许多过渡金属的双(η^6 -芳烃)金属配合物，其阳离子质点 $[\text{M}(\eta^6\text{-Ar})_2]^{n+}$ 也已确定， $n=1, 2$ 和 3。除苯以外，还有大量的芳烃已得到应用，其次是 1, 3, 5-

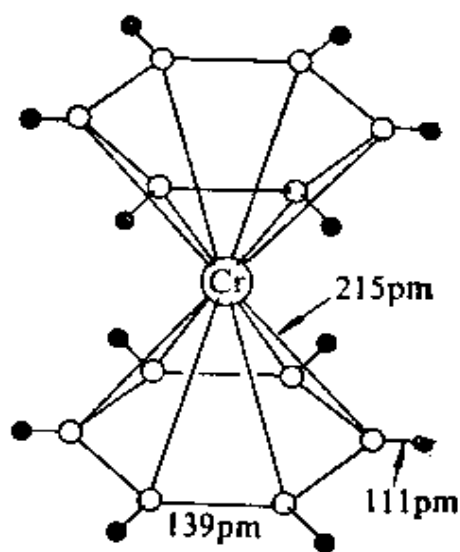


图 8.38 由 X-射线衍射所揭示的 $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ 的重叠(D_{6h})结构 (图中示出两个平行环相距 323 pm。牛顿衍射法表明 H 原子略微倾向于 Cr，气相化合物的电子衍射表明此重叠构型仍然保持，没有旋转。)

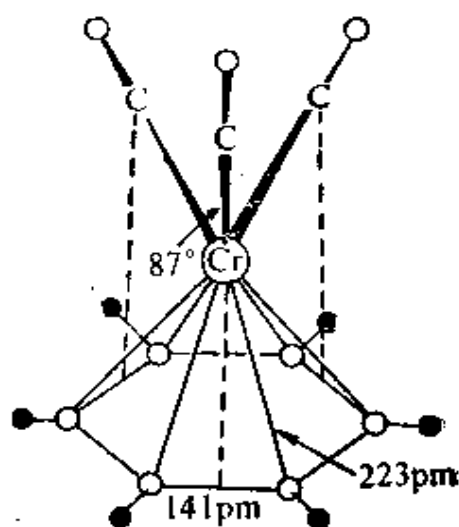
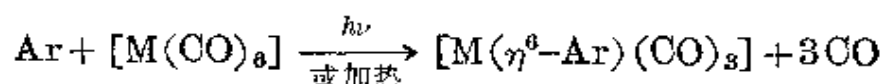


图 8.39 $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$ 的结构

(三个 CO 基团相对于苯环呈交错构象，每个 Cr—O 距离为 295 pm，而且 3 个 O 原子平面与环平面平行。)

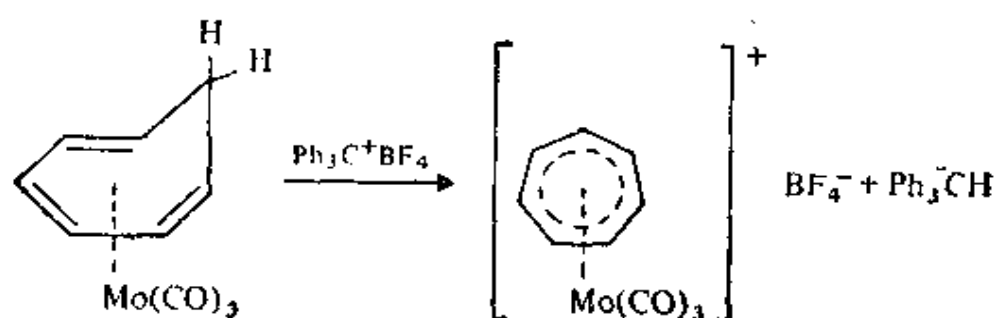
$\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$ (菜) 和 C_6Me_6 。芳烃与金属羰合物在高沸点溶剂中或在紫外光影响下反应, 导致了 CO 的取代并形成芳烃-金属羰合物:



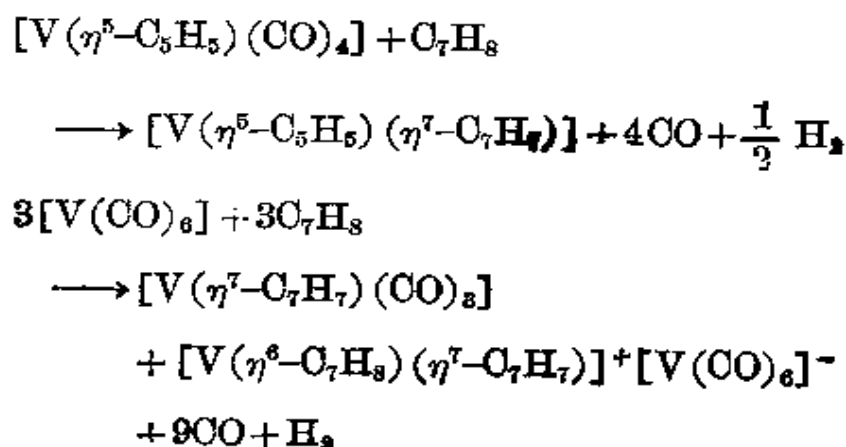
Cr, Mo, W 的苯三羰基配合物是黄色固体, 分别于 162°C , 125°C 和 140°C 熔化, $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$ 的结构如图 8.39 所示。一般来说, η^6 -芳烃配合物比其 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 同系物的反应性强, 而热稳定性差。

8.9.7 七齿及八齿配体

用 $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ 处理 $[\text{M}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_3]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) 型的环庚三烯配合物, 夺氢反应的结果生成橙色 η^7 -环庚三烯 (或草镱) 配合物:



某些情况下, 失氢也会自发发生, 如:



紫色顺磁配合物 $[V(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)]$ 和棕黑色逆磁配合物 $[V(\eta^7-C_7H_7)(CO)_3]$ 都以具有图 8.40 所阐明的对称平面 C_7 环为特征。成键看来与 $\eta^5-C_5H_5$ 和 $\eta^6-C_6H_6$ 配合物类似，但从配位体提供大数目(形式)成键电子数预测，其配合物应限于过渡系列早期的元素，如 V, Cr, Mo, Mn^I，实际情况正是如此。对于 $[V(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)]$ 正如图 8.40 所示那样“重叠”，一个值得注意的结构特点是 C_7H_7 环相当接近于 V 原子，暗示 V—C 距离对于二环的等同是控制因素；与此一致，V—C(七元环)是 225 pm，而 V—C(五元环)是 223 pm。除了作为 η^7 配位体外，环庚三烯也能以 η^5 ， η^3 甚至 η^1 形式成键(见参考文献 47)。

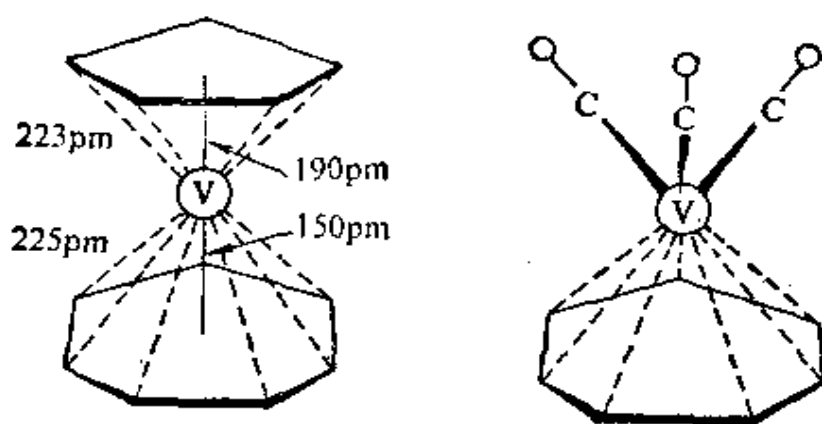
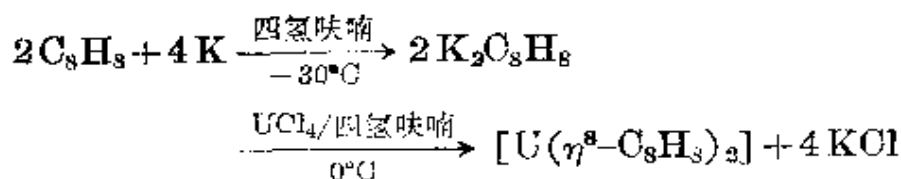


图 8.40 $[V(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)]$ 和 $[V(\eta^7-C_7H_7)(CO)_3]$ 的结构示意图

八齿配体是罕见的，但环辛四烯在其某些配合物中却充分承担了这一角色——其金属必须明显具有充分数量的未充满轨道并且要大到足以与这样的大环有效地成键。Th, Pa, U, Np 和 Pu 满足这些判据，其配合物 $[M(\eta^8-C_8H_8)_2]$ 业已通过 X-射线晶体研究表明有重叠的平面环(图 8.41)^{29a}。深绿色 U 配合物可用 K 在干燥的四氢呋喃中将 C_8H_8 还原，然后用 UCl_4 与 $K_2C_8H_8$ 的亮黄色溶液反应来制备：



此化合物能在空气中燃烧，但在酸或碱的溶液中是稳定的。无色配合物 $[\text{Th}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ 、黄色配合物 $[\text{Pa}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ 和 $[\text{Np}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ 以及樱桃红色化合物 $[\text{Pu}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ 可用类似的方法制备。 η^8 键合 d 区元素的例子极少，有一个例子是在奇特的配合物 $\text{Ti}_2(\text{C}_8\text{H}_8)_3$ 中，如图 8.42 所示，2 个配位体是平面 η^8 给予体，而中心折迭环以双重 η^4 -模式桥键 2 个 Ti 原子，它由 C_8H_8 在 AlEt_3 存在下处理 $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ 而得到。

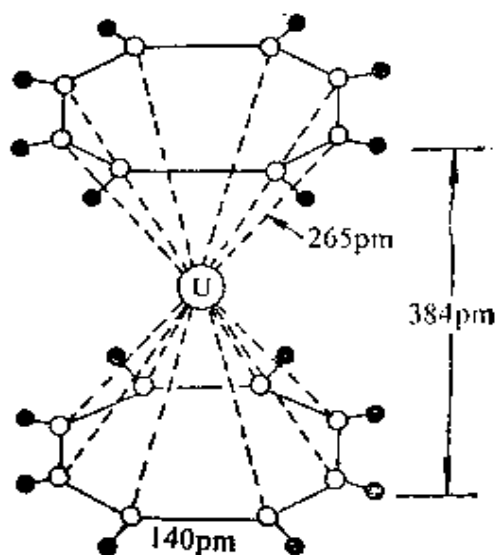


图 8.41 $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ 的结构
(示出了化合物的 D_{8h} 对称)

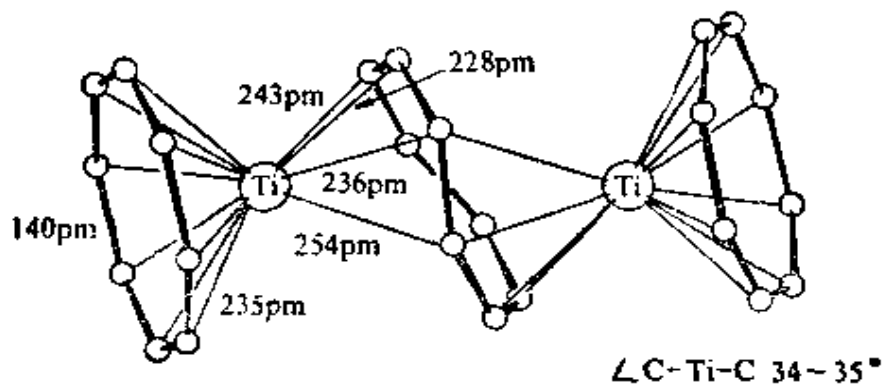


图 8.42 $[\text{Ti}_2(\text{C}_8\text{H}_8)_3]$ 的结构

(图中表明它是一个 $[\{\text{Ti}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\}_2\mu\text{-}(\eta^4, \eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ ，外面 16 个 C 的 $\text{Ti}-\text{C}=235$ pm。为了清楚起见，省略了 H 原子。)

除了作为 η^8 配位体， C_8H_8 还能以其它模式配位⁴⁶，图 8.43

⁴⁶ G. Deganello, *Transition Metal Complexes of Cyclic Polyolefins*, Academic Press, London, 1980, 476 pp.

中阐明了一些例子。这些配合物中有许多在溶液中显出不断变化的性质 (§ 8.9.3)，而且各种键型之间的区别也不象图 8.43 中所限定的结构表示得那么明确。

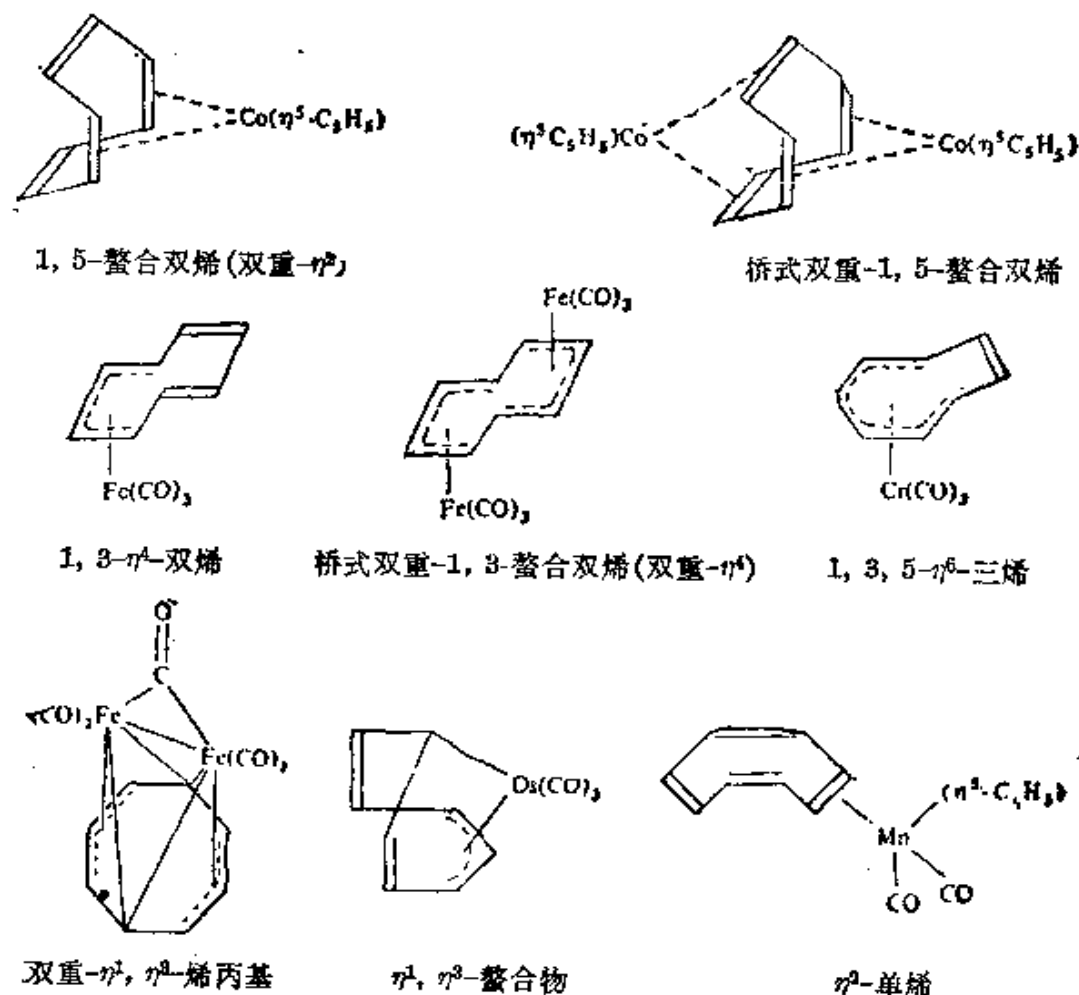


图 8.43 C_6H_8 的某些进一步配位模式

⁴⁷ D. M. Heinekey and W. A. G. Graham, Pentacarbonyl (7- η^1 -cycloheptatrienyl) rhenium. Synthesis and fluxional behaviour of a monohapto cycloheptatrienyl derivative of a transition metal, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6115~16 (1979).

第 9 章

硅

9.1 导 论

硅的化学性质复杂多变,在多项当代技术中,这一元素处于核心地位¹。的确,从混凝土、粘土、陶瓷这类的粗品,到更依靠化学方法处理的可溶性硅酸盐、玻璃、瓷釉等物质,至基于硅氧烷聚合物及固态电子仪器的现代工业,全都围绕着元素硅。精炼超纯硅这一技术本身,大概是体现化学与固体物理之间紧密联系的最适宜的例子了。这一技术促进了晶体管、印刷电路、微电子等许多技术的发展。

硅是周期表中第 IV 族的一个成员,但就其化学性质而言,硅一方面与碳有着诸多明显的差异,一方面又与同族较重的金属大为不同。或许最显见要考虑的问题是:为什么大量的碳共价化合物和其有机化合物反映在硅化学中却微乎其微?为什么硅酸盐矿错综复杂的结构化学,却没有在碳-氧化物化学中体现出来?①

¹ *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 2nd edn., Vol. 18, pp. 46~286, 1969 (Silica, silicon and silicides; Silicon compounds); 3rd edn., Vol. 5 (1979), *Ceramics*, pp. 234~90; *Ceramics as electrical materials*, pp. 290~314; *Clays*, Vol. 6, pp. 190~223 (1979)。

① 通过这一章的讨论,我们将注意到,在碳和硅的化学性质之间,存在着许多重要的区别。Grant Urry 有一段值得记忆的论述:“人们在研究硅烷聚合物时,如果硬要它取得象有机化学那样的成功,恐怕就如同非要以牛当骑、硬去从马身上挤奶一样了。我们有充分理由相信:硅化学是从与碳化物化学的相异处、而不是相同处,最有效地产生出来的”。

硅石和硅酸盐远在史前,就与人类的进化紧密相关。它们的名称来源于拉丁文:“silex”意为石英,“silicis”意为燧石,令人联想起旧石器时代(约 50 万年以前)发展起来的简单工具,以及始于 2 万年前的新石器时代所磨制的燧石刀与箭头。硅元素的名称,是由 Thomas Thomsom 于 1831 年命名的: silicon 结尾的两个字母“on”以示强调它与碳(carbon)、硼(boron)的相似性。

硅对氧有着巨大的亲合力,这使得人们迟迟分离不出来单质。直至 1823 年,才由 J. J. Berzelius 采用熔融态金属钾还原氟硅酸钾(K_2SiF_6)的方法,成功地制备出单质硅。在同一年,他还首次制出了四氯化硅。而早在 1771 年, C. W. Scheele 就用氢氟酸溶解二氧化硅制出了四氟化硅。F. Wöhler 首先发现了硅的挥发性氢化物,1857 年他合成出 $SiHCl_3$, 又于次年合成出 SiH_4 。但是硅烷化学直到本世纪初的 30 多年中,才因 A. Stock 所做的工作而获得较大发展。同样,在 1863 年 O. Friedel 和 J. M. Crafts 就已合成出了第一个有机硅化物四乙基硅 $SiEt_4$,但也一直等到本世纪初 F. S. Kipping 所作的贡献,这一领域才广泛发展起来²。在那一时期,人们尚未注意到硅氧烷得天独厚的性质和其工业潜力,象聚硅氧烷、合成硅橡胶、树脂等,都是在近 30 年间迅速发展起来的 (§ 9.3.7)。

硅的固体化学的发展也有相似的经历。人们由化学分析推导出硅酸盐的奇异组成,但只是在根据 1920 年由 W. L. Bragg 开创的 X-射线结构分析³和同一时期 L. Pauling 发展起来的晶体

² E. G. Rochow, Silicon, Chap. 15 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, pp. 1323~467, Pergamon Press, Oxford, 1973.

³ W. L. Bragg, *The Atomic Structure of Minerals*, Oxford University Press, 1937, 292 pp.

⁴ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edn., pp. 543~62, Cornell University Press, 1960, and references therein.

化学理论⁴、还有 V. M. Goldschmidt 的晶体化学⁵对硅酸盐进行了研究之后,才为人们所了解。最近,硅化物复杂的晶体化学得到阐明,掺杂半导体化学也已发展到相当完善的水平,这甚至在本世纪 60 年代都梦想不到。

9.2 硅 元 素

9.2.1 存在及分布

硅是地壳中除氧以外丰度最大的元素(硅和氧的丰度分别为: 27.2%, 45.5%)。这两种元素合在一起,构成了地球近表层原子数目的 4/5。这意味着在太阳系形成时期的元素比例就大致如此。因为就宇宙整体而言,硅在丰度上不过是排在 H, He, C, N, O, Ne 之后的第七位(图 1.1)。在地壳中硅的比例如此之大,一定是产生于地球内部。通常认为,占地球质量 31.5% 的地核的化学组成接近为: $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.1}\text{S}_3$; 占地球质量 68.1% 的地幔,大致是由密集的氧化物和硅酸盐如橄榄石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 所组成; 而占地球质量 0.4% 的地壳,累积着较轻的含硅矿物“漂浮”在地表面上。自地幔(熔岩)中结晶出火成岩这一过程,要受到各种因素的影响,例如,总体构成、晶格能、熔点、矿物结晶的复杂程度、冷却速度等等。对此, N. L. Bowen 做出了总结: 在一系列反应中,由于地幔冷却而结晶出矿物的顺序为: 橄榄石 $[\text{M}_2^{\text{II}}\text{SiO}_4]$ 、辉石 $[\text{M}_2^{\text{II}}\text{Si}_2\text{O}_6]$, 闪石 $[\text{M}^{\text{II}}\{(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{11}\}(\text{OH})_2]$, 黑云母 $[(\text{K}, \text{H})_2(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_4)_3]$, 正长石 $[\text{KAlSi}_3\text{O}_8]$, 白云母 $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$, 石英 $[\text{SiO}_2]$, 沸石以及热液矿。我们将在后面 (§ 9.3.5) 讨论这些矿物类型的结构。显然,一系列的反应

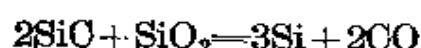
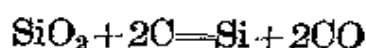
⁵ V. M. Goldschmidt, Crystal structure and chemical constitution, *Trans Faraday Soc.* **25**, 253~83(1929); *Geochemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1954, 730 pp.

导致了渐进复杂的硅酸盐结构单元,而且系列反应的后部分,以结构中引入(OH)、(F)为特征。在金属之间还有可能进行同晶取代。继之发生的风化、转移、沉积,导致形成了象粘土、油页岩及沙石岩这样的沉积岩。在高温高压下的变形会促使其进一步的变化,该过程中水的存在与否,是一个极其重要的影响因素^{6, 6a, 7}。

自然界中从没有游离态的硅,它总是以与氧结合的形式存在,一般都是四配位结构,很少有例外的情况。结构单元[SiO₄]既能以单独基团的形式存在,又可相联形成链、带、环、层状,或三维结构(§ 9.3.5)。

9.2.2 硅的分离、制备及工业用途

现在,人们都是采用在电弧炉中以高纯焦炭还原石英或沙子的方法来制备纯度为96~99%的硅。为了避免产生SiO,要保持过量的SiO₂(§ 9.2.4);



如果要生产硅铁合金,反应过程中通常加些废铁(P, S含量低的);硅铁合金用于冶金工业中,如对钢进行脱氧、制备富硅的防锈铁、以及用在电动机中的硅/钢片。我们从1974年美国各组分范围的硅钢的产值可判断出其使用规模:

含 Si%	22~55	56~70	71~80	81~95	96~99
产量/t	426 500	57 500	14 400	90	127 500

⁶ B. Mason, *Principles of Geochemistry*, 3rd edn., Wiley, New York, 19 6, 329 pp.

^{6a} P. Henderson, *Inorganic Geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, 372 pp.

⁷ D. K. Bailey and R. MacDonald (eds.), *The Evolution of the Crystalline Rocks*, Academic Press, London, 1976, 484 pp.

世界的年产量要以百万吨计。

用于化学工业中硅的纯度,通常为98.5%,是用水浸洗纯度为95~97%的硅粉而得到的。用在半导体中的非常纯的硅,则是采用 SiCl_4 或 SiHCl_3 来制取的(SiCl_4 来自对Si屑的氯化, SiHCl_3 为硅氧烷工业中的副产物)。这些挥发性化合物经过彻底的分馏后,用极纯的Zn或Mg进行还原,得到海绵状的硅,再使之熔化,生长成圆柱状的单晶体,然后对晶体进行区域熔炼而得到纯品。还可以通过其它途径,如 SiI_4/H_2 在热钨丝上进行热分解(§ 6.2.1),或 SiH_4 热分解,使它在外延生长成单晶。最近,人们又研究出一种生产高纯硅的一步过程,这种高纯硅可用于太阳能电池中(*Chem. & Eng. News*, 3 Sept., p. 8, 1979)。这一过程是用金属钠还原 Na_2SiF_6 ,由于反应大量放热,因此无需额外燃料而可自行维持。这个方法的成本仅为其它方法的1/10。另外,原料 Na_2SiF_6 有着充裕的来源,它是磷肥工业中的副产物。

超精细硅是一种以工业规模生产所能达到的最纯的物质。晶体管生产所要求的晶体在正常制备中,杂质含量要低至 $10^{-9} \sim 10^{-10}$,在特殊情况下要能达到 10^{-12} 。

9.2.3 硅的原子性质及物理性质

硅主要是 ^{28}Si ,占同位素总量的92.23%。另外还存在4.67%的 ^{29}Si 和3.10%的 ^{30}Si 。其余的同位素都不稳定。同位素 ^{29}Si (象质子一样)的中子自旋为 $I = \frac{1}{2}$,它越来越多地用于nmr中^{7a}。用中子照射 ^{30}Si 可产生 ^{31}Si ,它的半衰期为2.62h,可通过其特有的 β^- 放射活性(E_{max} 1.48 MeV)而检测出来,因此它对用中子活化

^{7a} J. P. Kintzinger and H. Marsmann, *Oxygen-17 and Silicon-29 NMR*, Vol. 17 of *NMR Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, and R. Kosfield, eds.), Springer-Verlag, Berlin 1980, 250 pp.

法定量分析 Si 是很有用的。能发射软 β^- 的 ^{32}Si ($E_{\max} 0.2\text{MeV}$) 是具有最长半衰期(约 650y)的放射性同位素。

硅的自由原子在基态下的电子构型为: $[\text{Ne}]3s^23p^2$ 。在 § 10.2.3 我们将对其电离能等性质与同族其它元素进行对比。硅的晶型是金刚石型, 在 25°C 时, 它的晶胞常数 a_0 为 356.9 pm, 相应的硅原子间距为 235.2 pm, 共价原子半径为 117.6 pm。尚未发现有同素异形体。在高压下硅(象锗一样)密度变大, 但硅原子间距保持不变, 其四面体键夹角畸变成: 3 个 99° , 3 个 108° 。表 9.1 中总结了硅的物理性质(另可参见表 10.2)。显而易见, 硅比碳的挥发性大, 具有较小的挥发能, 反映出其 Si—Si 键能较小。硅具有明亮的蓝灰色金属光泽, 是一种半导体, 它的电阻随着温度的升高而减小。其实际电阻率显然要依赖于纯度, 非常纯的硅在 25°C 时电阻率为 $40\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。

表 9.1 硅的一些物理性质

熔点/ $^\circ\text{C}$	1420
沸点/ $^\circ\text{C}$	约 3280
密度(20°C)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.336
熔解焓变 $\Delta H_{\text{fus}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	50.6 ± 1.7
蒸发焓变 $\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	383 ± 10
生成焓(单原子气体) $\Delta H_f/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	454 ± 12
晶胞常数 a_0/pm	356.9
共价半径 r/pm	117.6
“离子”半径 r/pm	26
泡林电负性	1.8

在晶体管技术中硅具有极大的重要性。这要追溯到 1947 年, 在美国新泽西州 (New Jersey) 的 Bell 电话实验室, 偶然发现了 Ge 的半导体效应。后来又由 J. Bardeen, W. H. Brattain 以及 W. Shockley 等人对这一发现从理论上、实践上作出了卓越的研

究(他们为此获得了1956年诺贝尔物理奖)。在下面的专栏里,我们将从物理和化学的角度,对硅的半导体效应作一个简要的描述。

晶体管的物理和化学

在超纯半导体级的Si中,其最高被占能级(即价带)与最低未占能级(即导带)之间,存在一个能量间隙 E_g (即禁带),见示意图(a):价带全部充满,导带是空的,费米能级(E_F)^①大致处于两者之中间。室温时这种材料为绝缘体。如果在Si中掺入一些V族元素如P, As或Sb,各个掺杂原子都将引入一个额外的电子,杂质的能级便成为电子的来源,这些电子在加热或光照的激发下进入导带(见图(b)):这种材料即成为n-型半导体,它的活化能是 ΔE_n (此处n表示负电载体,即电子)。同样地,如果在Si中掺入一些III族元素如B, Al或Ga,则引进的是电子接受能级,并且对从充满的价带上激发出来的电子起一个类似陷阱的作用,将电子俘获[图(c)],这种材料称为p-型半导体,它通过价带中带正电荷的空穴来传导电流。

当一片n-型Si与一片p-型Si相连接时,就形成一个p-n结,通常它的费米能级如图(d)所示;电子将由n-型流向p-型样品,而空穴将由p-型流向n-型样品,从而在这一空间电荷区域产生一个压降 V_0 。因之,p-n结可作为一个二极管,对交流电起到整流作用,通电时一个方向比另一个方向容易通过。在实际中,一个大的p-n结面积可达 10 mm^2 ,而在集成电路中用的p-n结,又可小到不足 10^{-4} mm^2 (即边长 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的平面积)。

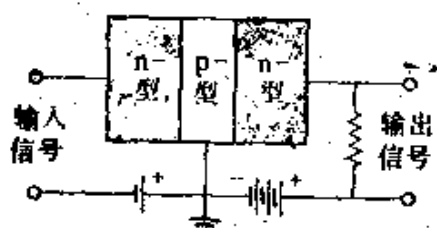
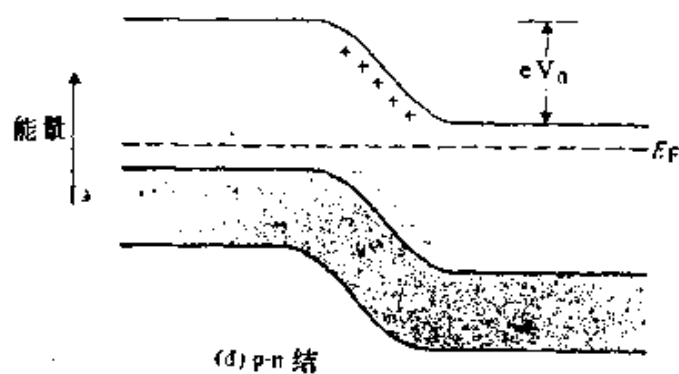
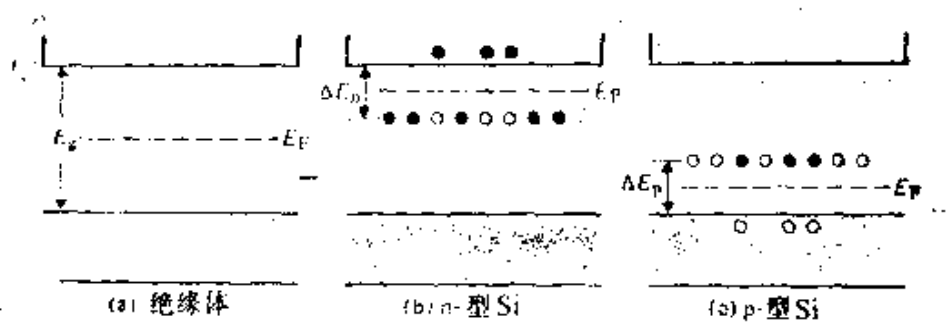
三极管,即n-p-n结,是在两个n-型的Si区域之间,隔一薄层的弱p型Si构成[见图(e)]。当加给发射极一个小的正向偏压、而对收集极加一个较大的反向偏压时,这一装置就可起到三极管放大器的作用,其有关能级可见示意图(f)。

可再生的微小而电稳定的单晶三极管的大规模生产,是固体化学合成精密技术的一大成功。下面用图解(i)~(v)顺次说明各个步骤:

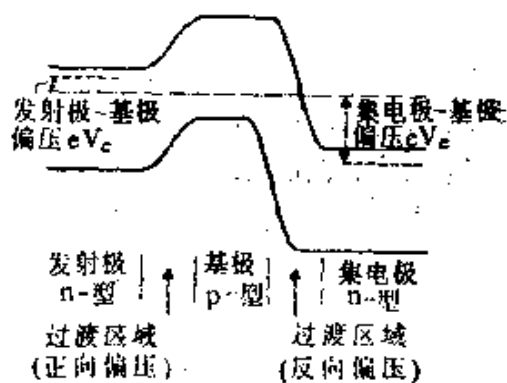
(i) 在 O_2 或 H_2O 蒸气中加热一小片单晶n-型Si,使之在表面形成一薄层 SiO_2 。

(ii) 在表面氧化层上覆一层称为“光敏抗蚀剂”的光敏膜。

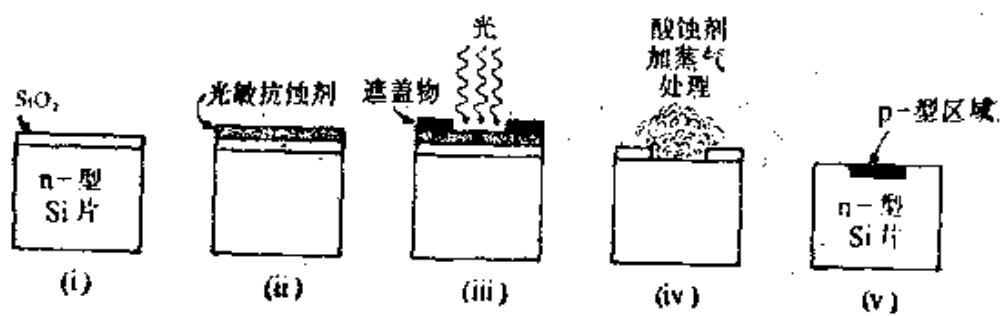
① 费米能级:在这一能级上被电子填充与否的机率各占1/2。



(e) 一个 n-p-n 半导体结
左侧 n-p 结加正向偏压
右侧 n-p 结加反向偏压



(f) 能级图



(iii) 在光敏膜上再涂一层遮光膜,只暴露出所需曝光的图案来,然后将这硅片用紫外光照射,再用酸处理法将已曝光的局部光敏膜除掉,于是在遮光区域的氧化层上留下一个保护层。

(iv) 用氢氟酸刻蚀未被保护的表层,而且残存的光敏膜也被蚀掉。

(v) 将这种处理过表面的 Si 片暴露在 III 族元素的蒸气中,杂原子就从未被保护的区域扩散进去,形成一层 p-型 Si。

(vi) 采用另一片遮光膜,重复上面(i)~(v)步骤,只是改用 V 族元素的蒸气处理新暴露出的区域,就得到一层 n-型 Si。

(vii) 最后,再用另外一片遮光膜,对表面再氧化并浸蚀一个开口,使金属沉积在其中,以便将 n-区和 p-区联成集成电路。

应用这项技术,可制出小得令人难以置信的 p-n 二极管或 n-p-n 三极管。例如,在常规型计算机中,仅仅在一小块记忆元件上就可储存 10 万多条信息。如欲获得进一步的有关知识,可参见固体物理或电子工程方面的教科书。

9.2.4 硅的化学性质

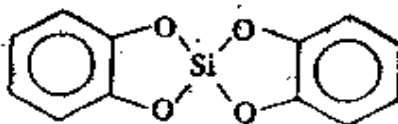
除了在高温下,块状晶态硅一般是不活泼的。氧气、水、蒸气都对它没有什么影响,这大概是因为在 Si 表面形成了一个只有几个原子厚的连续的 SiO_2 薄保护层所致(参见 § 7.2.4)。在 900°C 以下 Si 几乎不发生氧化作用,而当温度达到 $950\sim 1160^\circ\text{C}$ 时,它迅速地生长出透明的石英来,到了 1400°C ,空气中的 N_2 也将与 Si 发生化学反应,形成 SiN 和 Si_3N_4 。如果是在 S 蒸气中, Si 于 600°C 即开始发生反应,而在 P 蒸气中于 1000°C 发生反应。Si 遇到酸的水溶液时表现不活泼,而浸蚀性的浓酸 HNO_3/HF 则能使 Si 受到氧化、氟化。在热的苛性碱溶液中 Si 很容易溶解,其反应式为:
$$\text{Si} + 4\text{OH}^- = \text{SiO}_4^{4-} + 2\text{H}_2$$
。同样,对卤素来说,薄层的 SiO_2 也起不到障碍作用。 F_2 与 Si 在室温下就能剧烈反应, Cl_2 与 Si 要在 300°C 时反应, Br_2 , I_2 则在 500°C 时与 Si 起反应。在高温并且有催化剂 Cu 存在下,甚至碱金属卤化物也能与 Si 作用,从而可直接

合成出在硅氧烷生产中需要的有机硅氯化物 (§ 9.3.7)。

固态 Si 不太活泼, 难与气体或液体试剂反应。与此相反, 液态 Si 极为活泼, 它与大多数金属都能形成合金或硅化物, 并且由于形成 SiO_2 时大量放热 (约 $900 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), Si 能迅速地还原大多数金属氧化物。这样, 当涉及到用熔融态的 Si 时, 就产生了容器问题, 必须采用象 ZrO_2 或 IV~VI 族中的过渡金属的硼化物这类耐火材料制成的坩埚。

在 § 10.2.4 我们将讨论包括 IVB 族元素在内的化学规律性。硅与同族那些较重的元素 Ge, Sn, Pb 并不形成二元化合物, 但它与 C 可形成 SiC , 这一化合物在理论研究与实际应用上都具

表 9.2 硅的几何配位

配位数	实 例
2 (折线型)	SiF_2 (气体), SiMe_2 (脉石 77 K)
3 (平面三角形)	硅苯 SiC_6H_6 , 硅甲苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}$ (文献 26)
3 (三角锥形)	于 KSiH_3 (NaCl 结构) 中的 (?) SiH_3^-
4 (四面体形)	SiH_4 , SiX_4 , $\text{SiX}_n\text{Y}_{4-n}$, SiO_2 , 硅酸盐等
4 (平面四方形) ^(a)	
5 (五角双锥形)	SiX_5 (?), 环- $[\text{Me}_2\text{NSiH}_3]_5$, $\text{PhSi}(\text{---OC}_6\text{H}_5\text{O---})_2$
5 (四方锥形) ^(b)	$[\text{SiF}(1, 2\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$
6 (八面体形)	SiF_6^{2-} , $[\text{Si}(\text{acac})_3]^+$, $[\text{L}_2\text{SiX}_4]$, SiO_2 , SiP_2O_7
8 (立方体形)	Mg_2Si (反萤石)
10 司石英 (金红石型)	TiSi_2 , CrSi_2 , MoSi_2 (参见文献 10)

(a) H. Meyer and G. Nagorsen, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **18**, 551~3 (1979); E-U. Würthwein and P. von R. Schleyer, *ibid*, 553~4. This conclusion, based on space-group arguments, has been challenged by J. Dunitz. *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **19**, 1034 (1980).

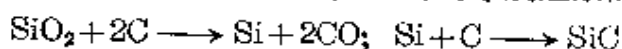
(b) J. J. Harland, R. O. Day, J. F. Vollano, A. O. Sau, and R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5269~70 (1981).

有很大价值,在工业上大规模生产(详见专栏)。在Si的大量化合物中, Si都是以四配位结合的,但也存在一些六配位的情况,甚至还有一些采取其它配位数的立体结构的例子,如表9.2所示;

碳化硅 SiC

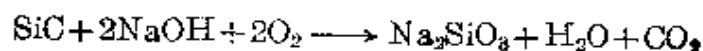
1891年 E. G. Acheson 偶然地制备出了 SiC, 根据其耐磨性, 他将碳(carbon)和氧化铝(corundum)的名字相结合, 命名 SiC 为金刚砂(carborundum), 以示其硬度在 Mohs 等级中介于金刚石(10)和氧化铝(9)之间(SiC 为 9.5)。在几个月之内, E. G. Acheson 建起了生产金刚砂的公司。目前世界一年产量达几十万吨。

尽管 SiC 的分子式很简单, 它却存在着以六方 α -SiC 型(ZnS 纤维锌矿型)或立方 β -SiC 型(金刚石或闪锌矿型)为基础的至少 70 种变异晶型。这一复杂性来源于晶体中 a , b 层不同的序列堆积方式¹⁰。 α -SiC 在热力学上较为稳定。工业上, 采用稍过量的焦炭或无烟煤, 在 2000~2500°C 的电炉中, 还原高品位的石英砂而制得 α -SiC, 其为呈黑、墨绿或红紫的虹彩晶体。



深颜色之由来, 是因为含有杂质如铁, 虹彩之出现, 则是由于表层氧化所产生的 SiO_2 薄层。纯品应为淡黄色或无色的。制备 β -SiC 需要更高的温度和真空条件。或者, 也可以采用超纯硅与石墨一起在 1500°C 时加热来制取 β -SiC。 α -SiC 的晶格常数为: a 307.39 pm, c 1006.1 pm, c/a 3.273; 立方 β -SiC 的晶格常数为: a_0 435.02 pm(参考: 金刚石的 a_0 356.68, 硅的 a_0 541.99, 平均 449.34 pm)。

SiC 的热稳定性比硅的任何其它二元化合物都强, 它在温度高达约 2700°C 时, 才分解出 Si。SiC 不受大多数酸的水溶液的浸蚀(包括 HF, 但不包括 H_3PO_4), 在空气中加热至 1000°C 以上时才开始氧化, 这是由于表层 SiO_2 起着保护作用。如果用熔融的氢氧化物或碳酸盐将 SiO_2 除去, 则 SiC 很容易迅速地发生氧化:



Cl_2 可与 SiC 剧烈反应, 在 100°C 时得到的产物是 $\text{SiCl}_4 + \text{C}$, 在 1000°C 时得

¹⁰ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., Chap. 23, Silicon, pp. 784~832, Oxford University Press, Oxford, 1975.

到的产物是 $\text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4$ 。

人们对 SiC 技术之所以感兴趣,是由于它是一种极好的磨料。这种磨料不仅好在其固有硬度,而且还在其具有边缘很锋利的形状。 α -SiC 还可作耐火材料,它具有很高的强度和化学稳定性,以及极低的热膨胀系数(约 6×10^{-6}),且该系数也不因相变而引起骤然变化。纯的 α -SiC 是一种半导体,禁带宽度非常大($1.90 \pm 0.10 \text{ V}$),使其导电性很差(约 $10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。当它含有一定量的杂质时,可成为很有价值的半导体($10^{-2} \sim 3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),具有正温度系数,再加上 α -SiC 所具有的机械及化学稳定性,不难理解它在电加热元件中的应用日益增加。在最近几年,纯 β -SiC 作为高温半导体材料用于三极管、二极管整流器、电荧光二极管等,受到了人们的极大关注。

9.3 硅的化合物

9.3.1 硅化物^{8,9}

象 § 6.3.1 中的硼化物和 § 8.4 中的碳化物一样,金属硅化物也不能靠简单的价键理论作出合理的解释,其化学键是由基本的金属键向离子键、共价键的过渡。已知的化学计量配比有: M_6Si , M_5Si , M_4Si , M_{15}Si_4 , M_8Si , M_5Si_2 , M_3Si , M_5Si_3 , M_3Si_2 , MSi , M_2Si_2 , MSi_2 , MSi_3 及 MSi_6 。象硼一样,硅比碳也略显电正性。在结构上,硅化物也是更象硼化物而不象碳化物(即对角线关系, § 2.3.2)。然而,硅的共价半径(118 pm)明显地大于硼的共价半径(88 pm),因此实际上几乎没有硅化物与相应的硼化物是等结构的。已见报导的硅化物包括了除 Be 以外的所有主族金属元素,其立体结构变化范围最大的是 IVA~VIII 族中的过渡金属以及铀。除 Cu 以外,尚未见有任何副族元素的硅化物,因为大多数都与熔融 Si 形成低共熔混合物。但最重的后过渡族金属 Hg,

⁸ A. S. Bereznoi, *Silicon and its Binary Systems*, Consultants Bureau, New York, 1960, 275 pp.

⁹ B. Aronsson, T. Lundström, and S. Rundqvist, *Borides, Silicides, and Phosphides*, Methuen, London, 1965, 120 pp.

Tl, Pb, 及 Bi, 则与熔融态 Si 完全不相混溶。

一些富金属的硅化物具有孤立的硅原子, 这种情形或是出现在典型的类金属结构中, 或是出现在极性较大的结构中。随着 Si 含量的增加, Si 原子耦合为孤立的 Si_2 , Si_4 或链状、层状、三维网状结构的趋势也在增大。在表 9.3 中作一简单示例, 其结构细节可参见文献 8~10。

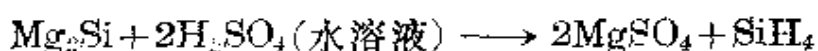
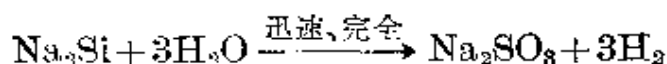
表 9.3 金属硅化物的结构单元

单 元	实 例
孤立 Si 原子	Cu_5Si (β -Mn 结构) M_3Si (β -W 结构), M = V, Cr, Mo Fe_3Si (Fe_3Al 上层结构) Mn_3Si (随机 bcc) M_2Si (反- CaF_2) M = Mg, Ge, Sn, Pb M_2Si (反- PbCl_2) M = Ca, Ru, Ce Rh, Ir, Ni
Si_2 原子对	U_3Si_2 (Si—Si 230 pm), Th, Hf 亦同
Si_4 四面体	KSi (Si—Si 243 pm) 即 $[\text{M}]_4[\text{Si}_4]^{4+}$ (M = K, Rb, Cs, M_4Ge_4 亦同) 见等电子 P_4
Si 链	USi (FeB 结构) (Si—Si 236 pm) Ti, Zr, Hf, Th, Ce, Pu 亦同 CaSi (CrB 结构) (Si—Si 247 pm) Sr, Y 亦同
六角平面 Si 网	$\beta\text{-uSi}_2$ (AlB_2 结构) (Si—Si 222~231 pm) 其它钽系及铌系元素亦同
折叠六角形 Si 网	CaSi_2 (Si—Si 248 pm) 如同“折叠石墨”层
散开三维 Si 网络	SrSi_2 , $\alpha\text{-ThSi}_2$ (Si—Si 239 pm 与 AlB_2 紧密相关) $\alpha\text{-USi}_2$

人们通常是用元素直接熔合的方法制备硅化物, 但有时也采用 C 或 Al 对 SiO_2 和金属氧化物进行同时还原的方法。硅化物的生成热与硼化物、碳化物的相似, 但熔点却低得多, 如: TiO 3140°C , TiB_2 2980°C , TiSi_2 1540°C ; 而 TaO 3800°C , TaB_2 3100°C , TaSi_2 1560°C 。硅化物中很少有温度高达 $2000\sim 2500^\circ\text{C}$

才熔化的,只有 SiC 在这温度之上依然是固态(其分解温度为:约 2700°C)。

IA, IIA 族元素的硅化物的活性,一般大大地高于那些过渡元素硅化物的活性(参见硼化物、碳化物)。反应的典型产物是,氢、硅烷。例如,



产物还取决于立体化学因素(即结构类型)。例如,不导电的极性 Ca_2Si (具有孤立 Si 原子的反- PbCl_2 结构) 与水作用,产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SiO_2 (水合)及 H_2 。而 CaSi (具有锯齿形 Si 链的结构), 与水反应则放出硅烷和 SiH_3 的聚合物。但具有折叠层状 Si 原子层结构的 CaSi_2 , 与水作用后放出 H_2 , 聚硅烯(SiH_2), 不生成硅烷。过渡金属硅化物对除 HF 以外的水溶液试剂通常都表现出惰性,但在遇到象熔融的 KOH 或红热的 F_2 (Cl_2) 这样一些更为强烈的试剂时,就会发生化学反应。

9.3.2 硅的氢化物(硅烷)

自从 1830 年以来,由于有机合成化学的极大发展,使人们早期曾作出推测:也许能够发展起一门与之类似的广泛的以硅为基础的化学学科。1857 年 F. Wöhler 和 H. Buff 用 Al/Si 合金与 HCl 水溶液反应,首次制出了硅烷。所制得的化合物由 C. Friedel 和 A. Ladenberg 于 1867 年检测出,分别为 SiH_4 和 SiHCl_3 。但是,直到 1902 年,才由 H. Moissan 和 S. Smiles 对硅化镁进行质子化,制备出第一个同系物 Si_2H_6 。由于这类化合物热稳定性差,而且化学活性很强,使研究进展受到了阻碍。直至 1916 年, A. Stock 发展无润滑油真空技术时,把硅氢化物作为他的硼氢化

物中的杂质而首次进行研究。鉴于与烷烃的类似性, 将它们命名为硅烷、硼烷 (§ 6.4.1)。

现在已知有带支链与不带支链的硅烷 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (n 最大为 8)。但尚未制备出环状化合物或类似于烯烃、炔烃的不饱和化合物①。硅烷是无色的气体或挥发性液体, 反应活性极强, 在空气中会自燃或爆炸。随链长的增加, 硅烷的热稳定性下降, 在室温下只有 SiH_4 是长期稳定的。表 9.4 列出了硅烷的一些物理性质, 从中可见, 硅烷的挥发性比烷烃、硼烷 (表 6.2) 弱, 而比对应的锗烷 (§ 10.3.1) 强。

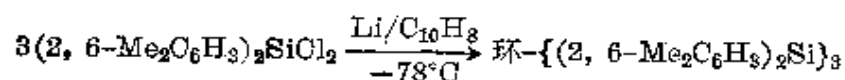
制备硅烷及其衍生物一般有三种途径。早期的方法 (1945 年

表 9.4 硅烷的一些物理性质

性质	SiH_4	Si_2H_6	Si_2H_8	$n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$	$i\text{-Si}_4\text{H}_{10}$
熔点 $^{\circ}\text{C}$	-185°	-132.5°	117.2°	-80.9°	-90.1°
沸点 $^{\circ}\text{C}$	-111.8°	-14.3°	53.1°	108°	101°
密度 ($T^{\circ}\text{C}$)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.68 (-186°)	0.686 (-25°)	0.725 (0°)	0.825 (0°)	-
室温下热分解	稳定	非常慢 (a)	缓慢	相当快	相当快

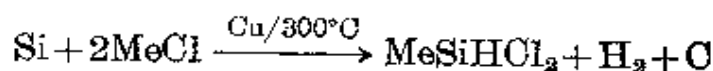
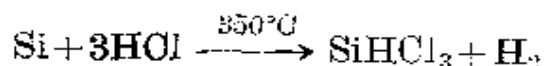
注(a) 2.5% 八个月

① 最近令人振奋的进展, 要求对这一论述加以修正。例如, $\{(2, 6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Si}\}_3$ 可由二甲氧基乙烷溶液中, 所发生的还原偶合作用而容易地制备出来:



产率约 10%。这一化合物可稳定存在于空气和湿气中, 并可以加热至其熔点 372°C 。由 X-射线结构分析表明, Si_3 环是一个等腰三角形 (键角分别为 58.7° , 60.7° , 60.8° , Si-Si 间距为 237.5, 242.2, 242.5 pm)。用低压汞灯照射环己烷中的环三硅烷, 将迅速地并几乎定量地产生相应的高活性 $\text{Ar}_2\text{Si-SiAr}_2$, 这是一种黄色晶体, 熔点为 215°C (S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, and J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1150~3 (1982) 及其中的参考文献)。同样地, 对 $\text{Me}_3\text{Si-Si}(\text{菜基})_2$ 进行光解, 可产生亮桔黄色的 $(\text{菜基})_2\text{Si-Si}(\text{菜基})_2$ 晶体, 它在隔绝空气的情况下可加热至其熔点 176°C (菜基即: 2, 4, 6 三甲苯基)。R. West, M. J. Pink, and J. Michl, *Science* **214**, 1343~4 (1981)。

以前)是,用质子试剂如酸的水溶液,处理含有荷负电 $\text{Si}^\delta-$ 的金属硅化物。但由于同时又发生产物水解作用,限制了产率。1934年通过采用非水系统如 NH_4Br /液氨,这一问题得到极大的改进。第二种制备路线是,用氢化试剂如 LiH , NaH , LiAlH_4 等中的一种,于低温下在醚溶剂中处理 SiX_4 ($\text{Si}^\delta+$) 一类的化合物。现在多采用的方法如: $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ ($n=1, 2, 3$) 与 LiAlH_4 反应,基本上可定量地得到产物 SiH_4 , Si_2H_6 和 Si_3H_8 。同样的方法可制备出有机硅烷,例如,用 Me_2SiCl_2 可制得 Me_2SiH_2 。第三种通常制备 Si-H 化合物的方法是:在催化剂例如 Cu 的存在下(如果需要), HX 或 RX 直接与 Si 或硅铁合金发生反应 (§ 9.3.7), 例如,



综合所有这些不同的制备方法,我们可以制取大量的衍生物,硅烷中的 H 原子渐进地被一个或多个单官能团所取代,如: F , Cl , Br , I , CN , R , Ar , OR , SH , SR , NH_2 , NR_2 等。

硅烷远比相应的碳化合物活泼^{1, 2, 11}, 这可由多方面的因素来说明,包括: (a) 硅的半径较大,容易受到亲核进攻。(b) Si-X 键极性很强。(c) 存在势能低的 d 轨道,允许形成 1:1 及 1:2 的加合物,从而降低了反应的活化能。在决定哪些键将保存、哪些键将形成时,各种键能的相对大小也是一个重要因素。表 9.5 对键能大小作了对比,可见 $\text{Si-Si} < \text{Si-O} < \text{O-O}$, $\text{Si-H} < \text{O-H}$ 。而当与其它元素成键时,键能有: $\text{C-X} < \text{Si-X}$ 。这些数据只能用于粗略的比较,这是因为,估算键能时明显地取决于: 所研究的特定

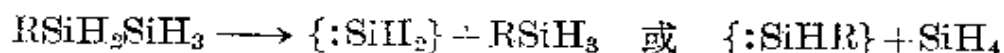
¹¹ E. Wiberg and E. Amberger, *Hydrides of the Elements of Main Groups I-IV*, Chap. 7, Silicon hydrides, pp. 462~638, Elsevier, Amsterdam, 1971. A comprehensive review of compounds containing Si-H bonds; over 700 references.

表 9.5 一些典型的键能 /kJ·mol⁻¹

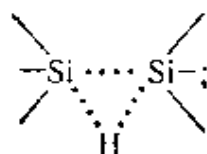
X	C	Si	H	P	Cl	Br	I	O—	N<
C—X	368	360	435	453	351	293	216	~360	~305
Si—X	360	340	393	565	931	310	234	452	322

化合物、所采用的实验技术及计算方法。

硅烷热分解时将产生聚合物的碎片，最终成为 Si 和 H₂。在实际中，热分解 SiH₄ 正是商业生产超纯 Si 的一个途径。人们对硅烷热分解反应的研究要比对烯烃（及硼烷，§ 6.4.4）相应地少，但显然它们是大不相同的。烷烃在热分解时的初始步骤，是解离一个 C—H 键或 C—C 键，生成一个中间基团 R₃C[·]。然而，通过对采用了氘取代的化合物的研究表明，聚硅烷分解的初始步骤，是解离出硅烯 SiH₂ 或 :SiHR¹²。



这一过程的活化能（约 210 kJ·mol⁻¹）比 Si—Si，Si—H 键能小许多，看来反应中有 1, 2H 移动，并经历了 5-配位的过渡状态：



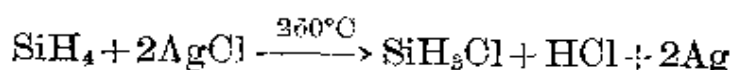
，这对碳而言，能量上是不稳定的。

的。

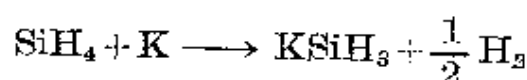
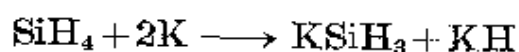
在石英容器中，纯硅烷并不与纯水或稀酸反应。但即使是从玻璃装置上溶解下来的痕量的碱，也能催化水解反应，使之迅速而彻底地完成 ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2$)。硅烷与 MeOH 在控制一定的条

¹² I. M. T. Davidson and A. V. Howard, *JCS Faraday I.* **71**, 69~77 (1975) and references therein. O. H. Haas and M. A. Ring, *Inorg. Chem.* **14**, 2253~6 (1975). A. J. Vanderwielen, M. A. Ring, and H. E. O'Neal, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 993~8 (1975).

件下,可生成一系列的产物 $\text{SiH}_{4-n}(\text{OMe})_n (n=2, 3, 4)$ 。 Si-H 加成到烯烃上比较困难,但与取代过的硅烷反应却容易得多。同样,在 450°C 时, SiH_4 加到 Me_2CO 上得到 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OSiH}_3$, 相同温度下,可使环氧乙烷开环,产生 EtOSiH_3 及其它产物。硅烷遇 Cl_2 或 Br_2 时,发生爆炸性反应,但在 -80°C 时可与 Br_2 温和地作用,得到产率较高的 SiH_3Br 和 SiH_2Br_2 。用 SiH_4 与 HX 在 Al_2X_6 的催化下反应,或用 SiH_4 与固体 AgX 在加热的流动反应器中反应,也可以制出卤代硅烷 SiH_3X , 而且更为方便,例如,



SiH_3I 是一种极有价值的合成中间产物,表 9.6 总结了一些它的有关反应。 SiH_3I 是稠密而可流动的无色液体,熔点为 -57.0°C , 沸点为 $+45.4^\circ\text{C}$, 在 15°C 时其密度为 $2.035\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。另一个很有价值的试剂是 KSiH_3 , 一种具有 NaCl 型结构的无色晶体化合物,在约 200°C 以下时它是稳定的。在乙二醇二甲醚或二甘醇二甲醚中,以 K 与硅烷直接作用即可得到:



用六甲基磷酰胺 $(\text{NMe}_2)_3\text{PO}$ 作溶剂时,只发生第二个反应。表 9.7 总结了 KSiH_3 的一些有关反应,从中可知它的合成用途。

9.3.3 硅的卤化物及相关的配合物

硅及硅碳化物都很易于和所有的卤素发生反应,形成挥发性的无色产物 SiX_4 。其中特别重要的是 SiCl_4 , 可用于制备无硼的晶体管级的硅、硅胶及各种硅酯,其生产规模达数千吨。当两种不同的四卤化物一起加热时,它们平衡地生成近似随机分布的卤代硅,

表 9.6 SiH_3I 的一些反应^(a)

试 剂	主要含 Si 产物
Na/Hg	Si_2I_6
H_2O	$\text{O}(\text{SiH}_2)_2$
HgS	$\text{S}(\text{SiH}_2)_2$
Ag_2Se	$\text{Se}(\text{SiH}_2)_2$
Li_2Te	$\text{Te}(\text{SiH}_2)_2$
$\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SiH}_3\text{OSi}_2\text{H}_5$
$\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$	SiH_3SCF_3
$\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$	$\text{SiH}_3\text{SeCF}_3$
NH_3	$\text{N}(\text{SiH}_2)_3$
R_2NH	SiH_3NR_2
$\text{NM}_3^{(b)}$	$\text{SiH}_3\text{I} \cdot \text{NM}_3$ 和 $\text{SiH}_3\text{I} \cdot 2\text{NM}_3$
N_2H_4	$(\text{SiH}_3)_2\text{NN}(\text{SiH}_2)_2$
$\text{LiN}(\text{SiCH}_3)_2$	$\text{SiH}_3\text{N}(\text{SiCH}_3)_2$
P_4	$(\text{SiH}_3)_n\text{PI}_{3-n} (n=1, 2, 3)$
$\text{AgXCN} (\text{N}_2 \text{ atm})$	$\text{SiH}_3\text{NCX} (\text{X} = \text{O, Se})$
AgSCN	SiH_3NCS
AgCN	SiH_3CN
Ag_2NCN	$(\text{SiH}_3)_2\text{NCN}$
$\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$	$\text{SiH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$
$\text{NaMn}(\text{CO})_5$	$[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{SiH}_3)]$
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiH}_3)_2]$
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	$[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{SiH}_3)]$

(a) 详细的条件、产率及其它产物参见文献1。其中还总结了 $\text{O}(\text{SiH}_2)_2$ 、 $\text{S}(\text{SiH}_2)_2$ 及 $\text{N}(\text{SiH}_2)_3$ 的扩展化学反应。

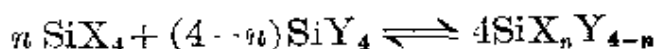
(b) 许多其它的配体(L)也可产生1:1和1:2的加合物。

表 9.7 KSiH_5 的一些反应^(a)

试 剂	主要含 Si 产物
H_2O	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
MeOH	$\text{Si}(\text{OMe})_4$
HCl	SiH_4
MeI	SiH_3Me
SiH_3Br	$\text{Si}_2\text{H}_6, \text{SiH}_4$
$\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$	$\text{Si}_3\text{H}_8, \text{Si}_2\text{H}_6$
Me_2SiCl	$[\text{SiMe}_2(\text{SiH}_3)]$
Me_3GaBr	$[\text{GaMe}_2(\text{SiH}_3)]$
Me_3SnBr	$[\text{SnMe}_2(\text{SiH}_3)]$
GaH_3Cl	GaH_3SiH_3
MeOCH_2Cl	$\text{SiH}_3(\text{CH}_2\text{OMe})$

(a) 有关条件、产率、和其它副产物详见文献1。

冷却后可进行分离、鉴定¹³;



由卤素的交换反应也可以得到混合卤化物,例如,用 SbF_3 可陆续地氟代 SiCl_4 或 SiBr_4 。图 9.1 对这些物质的溶、沸点与其原来的氢化物、卤化物进行了比较,可见到明显的趋势:随分子量的增大,溶沸点增高。但并非总是如此规律。将 Si 的卤化物与 Al 及同周期其它元素的卤化物比较,熔、(沸)点明显地大幅度下降,如:

化合物	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	988	1266	1291 (升华)	-90	-94	-50

人们有时可能会错误地把这归因于从“离子键”到“共价键”的不连续转变。可是 Al 和 Si 的电负性以及其它键参数都是十分接近的。若认为性质上的这种差异是由于晶格结构不同所导致,则较有说服力。 AlF_3 是无限的晶格结构,每个 Al 被 6 个 F 所包围。而 SiF_4 晶格是由分立的分子构成,由化学计量比和尺寸大小所决定。在对 IVB 族元素的化合物的讨论中,我们将涉及到这种效应的几个例子。

SiX_4 的反应是简单直接的,几乎无需多作说明^{1,2}。

较高 n 值的 $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ 同系物,是有挥发性的液体或固体。与碳化学中的情形相反,硅化合物之间达到最大耦联的,是硅的卤化物,而不是氢化物。这归因于卤素上已充满的 p_π 轨道向 Si 的 d_π 轨道上的反馈,从而对于 Si 与负电性的卤素成 σ 键而失去的电子,进行协调补偿(参见 CO, § 8.9.1)。现在已经知道,聚氟代硅烷已能得到的有 $\text{Si}_{16}\text{F}_{34}$, 其它卤代硅烷也已至少能制出 $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ 及 $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ 。举出下列反应来说明它们的制备途径:

¹³ J. C. Lockhart, *Redistribution Reactions*, Chap. 7.1, Silicon, pp. 107~19, Academic Press, London, 1970.

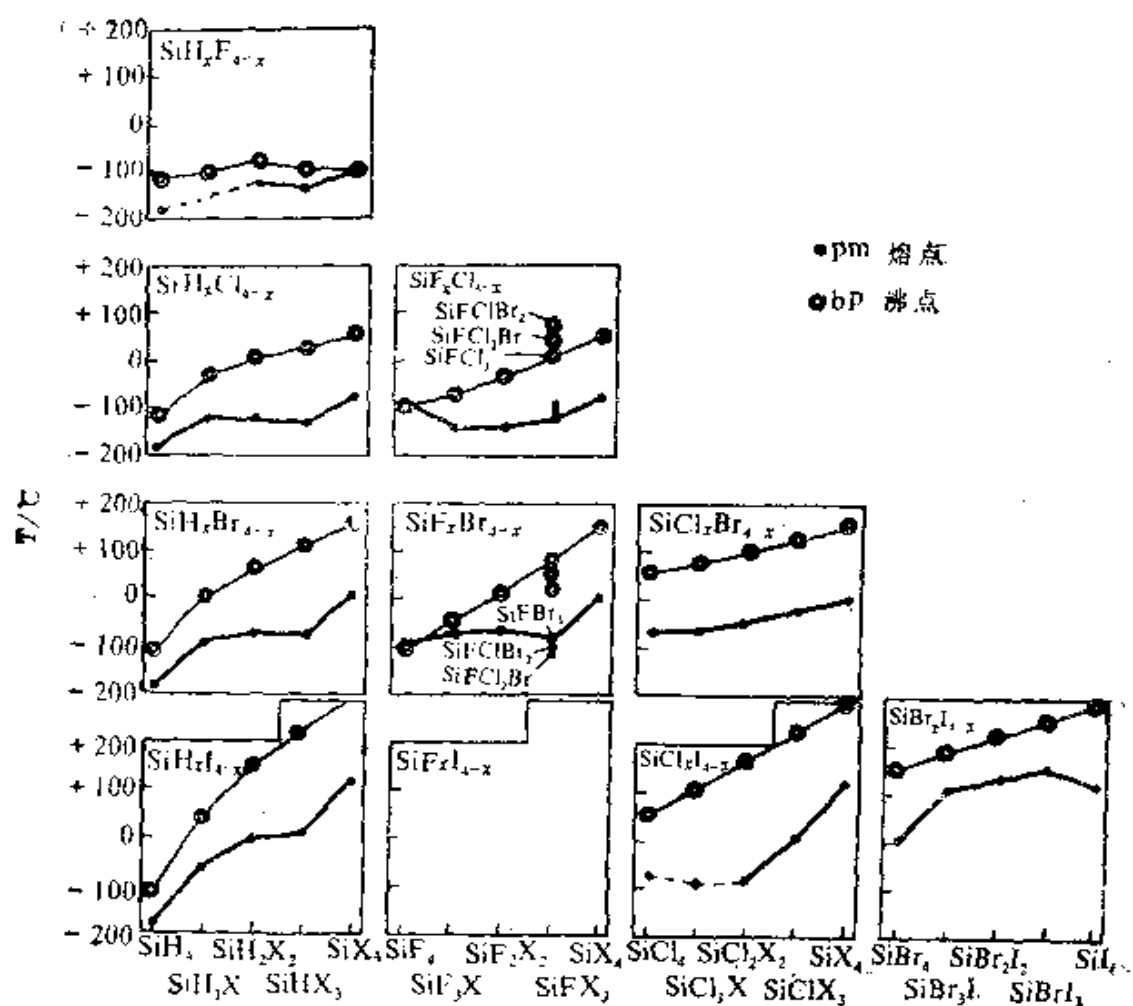
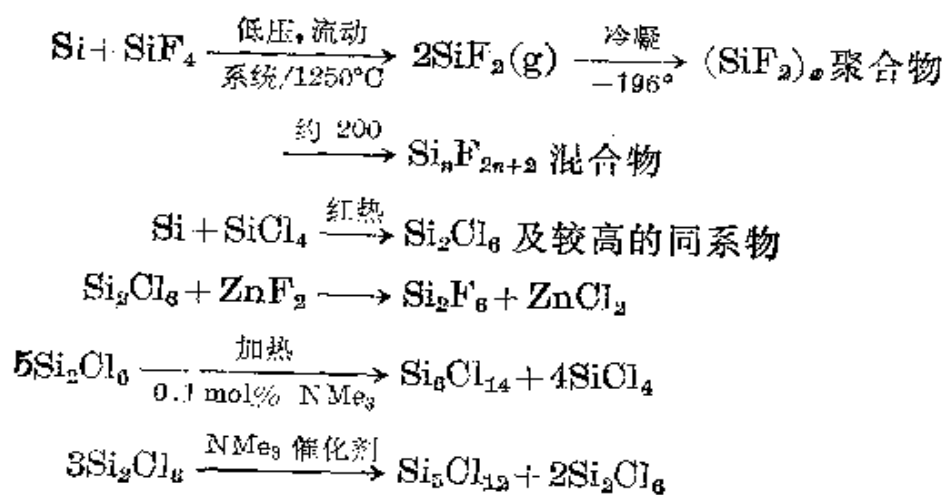


图 9.1 卤代硅氢化物及混合卤化物的熔、沸点变化趋势



这些化合物可发生多种不同寻常的反应,有关它们的化学综述读起来令人兴致盎然^{14,15}。 SiCl_4 部分水解(或 Si 在 700°C 与 $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ 反应)时,将产生一系列氯代硅氧烷 $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{OSiCl}_2)_n\text{OSiCl}_3$ ($n = 1 \sim 5$),以及环状物 $(\text{SiOCl}_2)_4$ 。相应的 Br 化合物也可采用同法以 Br_2 和 O_2 制备。

9.3.4 二氧化硅及硅酸

除水之外,二氧化硅是所有化合物中人们研究得最多的一种。已经描述出的物相至少达 22 个,尽管其中有一些物相要依赖于杂质或缺陷才存在,但已知至少有 12 种“纯”二氧化硅晶型。这一奇异的结构复杂性,再加上二氧化硅在科学技术方面的广泛用途,使人们对它的兴趣多年来经久不衰。我们将在下几段中描述 SiO_2 的各种形状和其结构的内在联系。到目前为止, SiO_2 最常见的形式是 α -石英,为花岗岩、砂石等多种岩石的主要成份,也可单独以不纯状态的晶体存在,例如,玫瑰色石英、烟色石英(红褐色)、黑晶(黑褐色)、紫晶(紫色)、黄晶(黄色)等。较差晶型的石英有:玉髓(多种颜色)、绿玉髓(葱绿)、光玉髓(深红)、玛瑙(有纹)、缟玛瑙(有纹)、碧玉(多种颜色)、鸡血石(血石)、以及燧石(常由于含有 C 而呈黑色)。较少见的 SiO_2 晶型变体有:鳞石英、方晶。还有极少见的柯石英、超石英。以及以非晶态形式存在的二氧化硅,如藻土

¹⁴ J. L. Margrave and P. W. Vilson, SiF_2 , a carbene analogue. Its reactions and properties, *Acc. Chem. Res.* **4**, 145~52 (1971).

¹⁵ G. Urry, Systematic synthesis in the polysilane series. *Acc. Chem. Res.* **3**, 306~12 (1970).

① 矿物的名称常常是对其性质或发现的一种暗示。Coesite, stishovite 及 keatite 都是以其发现者的名字命名的。石英的命名 Quartz 来源于 *kwarty*, 是波兰的西斯拉夫人的方言 *twardy* 的同义词,意为:坚硬的。鳞石英(Tridymite)由于典型地以三连晶或三晶体集团的形式存在,而于 1861 年被 von Rath 命名(希腊语 *τρίδυμος*, 即 *tridymos*, 三倍)。方晶石(Cristobalite)则是 von Rath 于 1834 年在墨

和含硅藻土①。

玻璃态 SiO_2 以熔融石和黑曜岩的形式、以及少见的焦石英的形式存在。其合成的形式有：热液石英和 W-硅石。蛋白石(猫眼石)是一种含部分水合石英的极其复杂的晶体聚集体。

SiO_2 的主要晶型变体包括共用 $\{\text{SiO}_4\}$ 四面体顶角的无数种排列。在室温下热力学最稳定的 α -石英中，四面体形成彼此相连接的螺旋链，Si—O 间距离有两种，略有差异(159.7 和 161.7pm)，Si—O—Si 角度为 144° 。在任一晶体中，螺旋或是右旋的、或是左旋的。因此，单个的晶体没有相重叠的镜像，可以用手轻易地分开。这一对映形态还可解释 α -石英的旋光活性(对 NaD-线的比旋光度为 $27.71^\circ/\text{mm}$)。在 573°C 时， α -石英转变为 β -石英。它们的一般结构是相同的，但 β -石英中变形稍为少一些(Si—O—Si 155°)。在冷却时，只要原子稍作重排，转变就轻易地变为逆向。整个过程中，保持着晶体的“手性”，称为非再建性的结构转变。当温度为 867°C 时， β -石英转变为 β -鳞石英，结构发生更激烈的变化，这是一个再建性的结构转变，要求断 Si—O 键以满足 $\{\text{SiO}_4\}$ 四面体重排为一个更简单、更张开、密度更低的六角结构。这种变化进行得非常缓慢，使鳞石英在转变温度以下，常作为亚稳矿物相存在。当 β -鳞石英冷却到约 120°C 时，发生轻微的原子重排，进行快速、可逆的再建性结构转变，成为亚稳的 α -鳞石英。另外，当 β -鳞石英加热到 1470°C 时，它的结构缓慢地再建成为 β -方晶石，且这一结构将保持到转变温度以下呈亚稳态。到 $200\sim 280^\circ\text{C}$ 时，它

西班牙的 San Critobal 山的山坡上发现的，故而名之。在那座山上也曾首次发现鳞石英，硅藻土则是德语 *Kiesel* 燧石与 *Guhr* 土沉积两个词的组合：*Kieselguhr*。硅藻土的另一个词 *Diatomaceous*，是由被称作 *diatoms* 硅藻的一种微小的单细胞海藻的遗体而来。这种海洋生物(直径 $0.01\sim 0.1\text{mm}$)令人惊异：它们在细胞壁上累积二氧化硅，这样，在生物死后就保留下了其形状，在许多地方大量地沉积起来(见后专栏：二氧化硅的一些用途)。

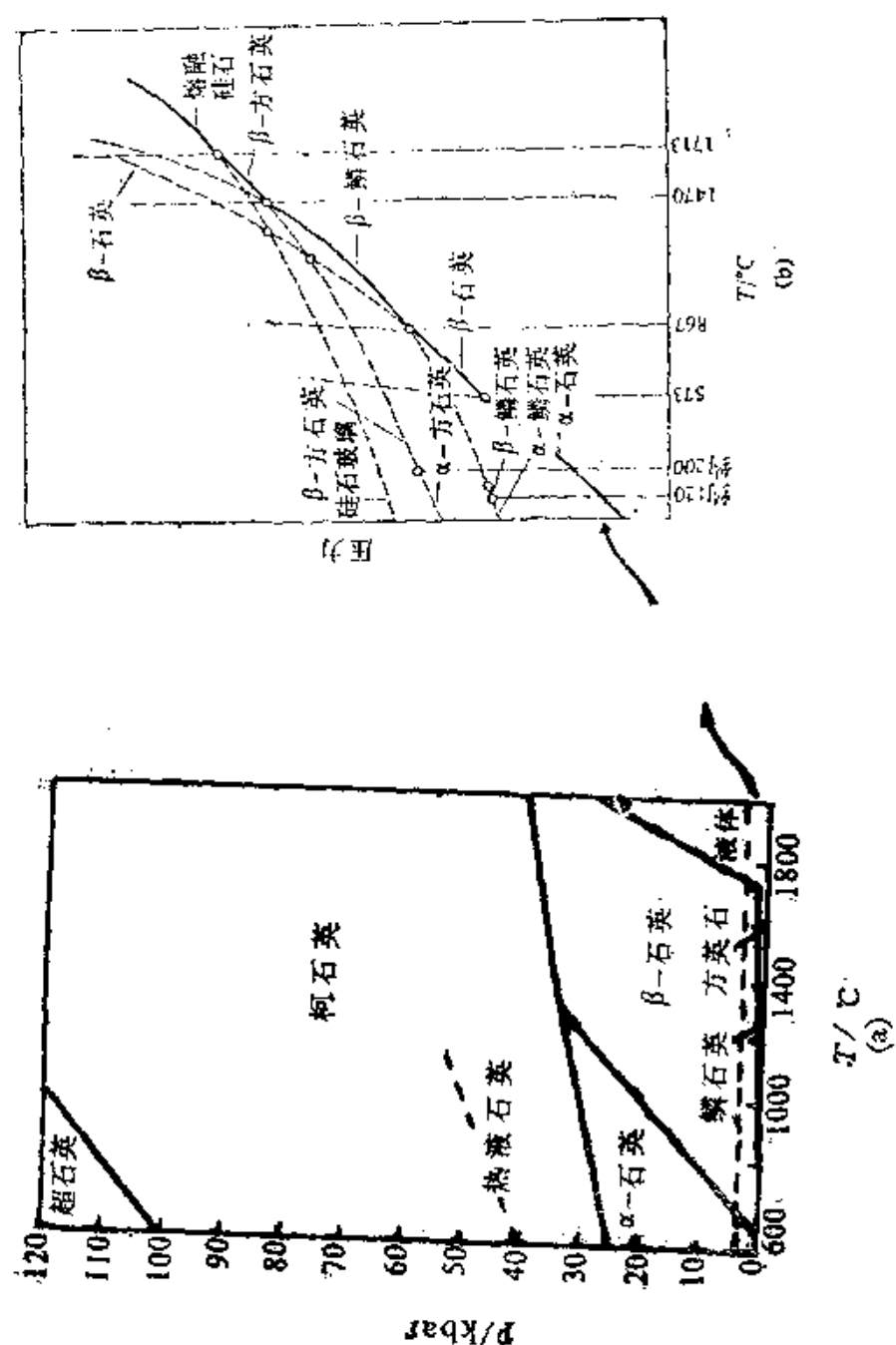
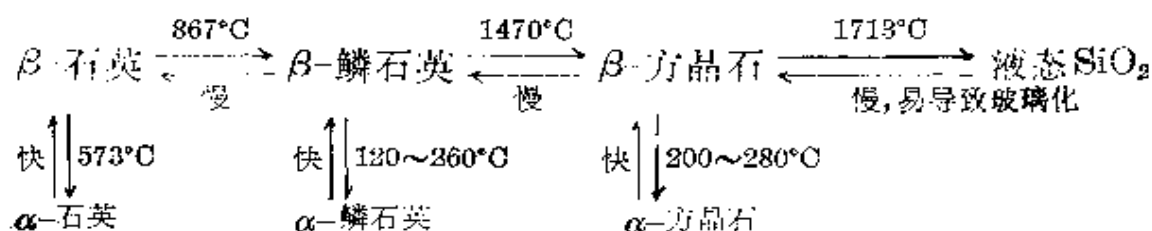


图 9.2 SiO_2 的压力-温度相图

[图 9.2(a) 表示出了各种同质异晶体稳定存在的区域。断线以下的低压部分显示在图 (b) 中，其采用一(任意)扩大了的标准来表示前而段落中所描述的关系。]

迅速而逆向地发生进一步轻微的原子重排, 成为 α -方晶石 ($\text{Si}-\text{O}$ 161 pm, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 147°)。这些转变总结于下, 结构细节参见文献 10。



因此, 在室温下可以得到这三种矿型的每一 α 形态。由于 β 形态之间在转变时, 结构重排缓慢, 因而当加热相当快时, 甚至可直接将 β -石英、 β -鳞石英熔化, 温度分别为 1550°C , 1703°C 。目前尚不知 SiO_2 的精确沸点, 大约是 2800°C 。

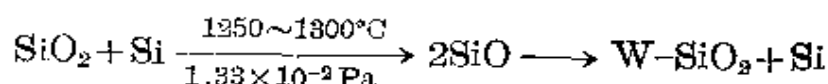
SiO_2 的其它一些形态可在高压下制得 (见图 9.2)。1953 年 L. Coes 在 700°C , $4 \times 10^9 \text{ Pa}$ 的条件下加热干燥的 Na_2SiO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 首次制出了柯石英。随后在 1960 年, 在美国 Arizona 州的 Meteor 火山口发现了天然的柯石英。它的结构包括 4 个相联的 $\{\text{SiO}_4\}$ 网络, 其中最小的环为四元环和八元环。由这种致密的结构可解释其高密度的由来 (见表 9.8)。在加热时, 柯石英迅速地转变为鳞石英或方晶石。在更高的压力 ($4 \times 10^9 \sim 1.2 \times 10^{10} \text{ Pa}$, $380 \sim 585^\circ\text{C}$) 下, 非晶态 SiO_2 与稀碱在热液中反应, 制出了热液石英 (P. P. Keat, 1959 年)。其 $\{\text{SiO}_4\}$ 象冰 (III) 那样, 联成五元、七元、八元环。1952 年 J. B. Thompson 预言了 SiO_2 密度最高的晶形。他的设想是: 硅以 6-配位呈金红石结构 (图 21.2)。1961 年在 S. M. Stishov 的实验室在 $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$, $1.6 \times 10^{10} \sim 1.8 \times 10^{10} \text{ Pa}$ 的条件首先将这种晶体物质合成出来, 其结构与预料一致。1962 年人们在 Meteor 火山口发现了柯石英与热液石英结合在一起。推测这两种矿都是在瞬时震动压力下继之以陨石撞击, 再在高温下骤冷而保存形成的。在闪电雷击过程

表 9.8 SiO_2 主要晶形的密度(室温)

$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
W(纤维)	1.97	β -石英	2.533
焦石英	2.19	α -石英	2.648
玻 璃	2.196	柯石英	2.911
鳞石英	2.365	热液石英	3.010
方晶石	2.334	超石英	4.287

中, 原先存在的二氧化硅相也发生迅速熔化、冷却, 从而形成一种玻璃态或类玻璃态的二氧化硅矿焦石英。

最后, 由 SiO 晶体(亚稳态的)的歧化, 制得一种低密度的纤维状二氧化硅 W-SiO_2 :



W-SiO_2 的特点是: 它的 $\{\text{SiO}_4\}$ 四面体借共用对边相联, 形成与 SiS_2 , SiSe_2 相似的无限长的平行链。由处于 Si 原子对之间的 O 原子对组成的共用边, 在 Si-O 化学中是独一无二的。一般所见的, 都是共用四面体顶角的单个 O 原子。这样的构造是不稳定的, 在受热或遇微量湿气时, 纤维状 SiO_2 就要迅速地转变成无定形 SiO_2 。

SiO_2 对除 HF 以外的所有酸都显示出化学稳定性。但它缓慢地溶于浓热的碱液中。在熔融态 MOH 或 M_2CO_3 中, 溶解较快并形成 M_2SiO_3 。卤素中只有 F_2 容易与 SiO_2 反应, 生成 SiF_4 和 O_2 。在 1000°C 以上 H_2 , C 也都能与 SiO_2 相作用。对各种晶形的 SiO_2 , 隐晶、玻璃态 SiO_2 的广泛用途, 将在后面作专题介绍。在玻璃态 $\{\text{SiO}_4\}$ 四面体中, 每一个 O 原子与二个 Si 原子也是通过共用顶角相联, 但形成的三维网络缺乏对称性及晶形的周期性, 其 Si-O 间距与其它形态的 SiO_2 相近 ($158 \sim 162 \text{ pm}$), 但 Si-O-Si 键角在以平均值为 153° 的正负 $15 \sim 20^\circ$ 范围内变化。

SiO_2 与金属氧化物、类金属氧化物相反应的细节, 对于制备玻璃及水泥技术是非常重要的, 但在此就不多述了^{15a, 15b}。除大量的晶态、非晶态化合物外, 已知还有许多水溶性化合物, 其大多数广泛应用于商业中。可溶性硅酸钠(及硅酸钾), 大概是所知最多的了。它是在制玻璃炉内, 1400°C 时熔融的沙子与适量碳酸盐反应制得的。将所得的可溶性玻璃加压使溶于热水中, 再滤除未溶解的玻璃和未反应的沙子即可。在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 的三组分相图中(见图 9.3)表明, 只有当组成在一定的范围内时才具有商业价值。如: 稳定的液体物质(区域 9), 其组成范围为: 30~40% SiO_2 , 10~20% Na_2O , 60~40% H_2O , 即: 约是 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。由于它们具有缓冲能力, 可保持较高的 pH 值, 因而大量用作工业上及家用的清洁剂。它们还可用来使动、植物油脂皂化、使矿物油乳化、污物颗粒解凝、阻止悬浮脏物的再沉积等。较稀的溶液(区域 10)在酸化后用于生产硅胶(见后面专栏)。可溶性硅酸盐还有大量其它用途, 包括粘合剂、胶合剂、胶粘剂等, 特别还适用于制波面纸板箱子。另外, 还可用作耐熔抗酸的胶结材料及密封胶^{15c}。1967 年的世界产量为 270 万吨, 其中大部分是硅酸钠。

即使没有金属氧化物的存在, $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 二组分系统也是特别复杂的。这一系统在立体化学和工业上都有极大重要性^{15d}。往纯 SiO_2 中加入 1~2% 的 H_2O (高压下), 将使其熔点戏剧性地下降达 800°C 之多。据估计, 这是由于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键被“端基” $\text{Si}-\text{OH}$ 基取代了, 引起结构断裂而造成的结果。随着 H_2O 比例的增大, 我们还可以得到水合硅胶以及 SiO_2 的胶体分散相。在非常稀的溶液中还有多种水合物和不同的硅酸。当可溶性硅酸盐水

^{15a} S. Frank, *Glass and Archaeology*, Academic Press, London, 1932, 156 pp.

^{15b} L. S. Dent Glasser, Sodium silicates, *Chem. Br.* **18**, 33~9 (1982).

^{15c} R. K. Iler, *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Wiley, New York, 1979, 866 pp.

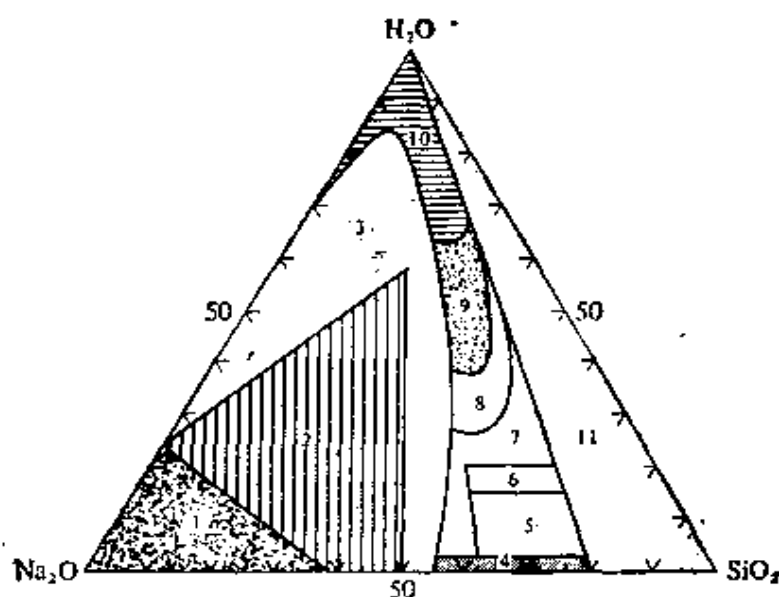


图 9.3 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 的三组分相图(示意)

【具有商业价值的部分以阴影示出：(1) 无水“ Na_2SiO_4 ”及其与 NaOH 的晶状混合物。(2) 碱性硅酸盐如 Na_2SiO_3 晶体及其水合物。(3) 无经济价值的部分晶化混合物。(4) 玻璃。(5) 无经济价值的水合玻璃。(6) 脱水液体。(7) 无经济价值的半-固体与硅胶。(8) 无经济价值、不稳定的粘稠液体。(9) 通常出售的液体。(10) 稀的液体。(11) 不稳定的液体及硅胶。(引自 J. G. Vail, *Soluble Silicates*, Reinhold, New York, 1952.)】

溶液酸化后, 进一步浓缩将导致可溶性骤减, 从而迅速出现沉淀。有关结构方面的信息尚少, 特别是对固体状态而言, 但已证明出在溶液中至少存在五种粒子(表 9.9)。看来在固态中不会存在这些粒子, 因为伴随着沉淀的进行, 还存在进一步的缩水以及交联, 形成组成不确定、可变的“聚硅酸”组分: $[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-3x}]_n$ (见 B, Al, Fe 等)。

表 9.9 溶液中的硅酸

分子式	$n^{(a)}$	名 称	溶解度(H_2O , 20°C)/ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_9$	2.5	五水硅酸	2.9×10^{-4}
H_4SiO_4	2	原硅酸	7×10^{-4}
$\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	1.5	(一缩)二(原)硅酸	9.6×10^{-4}
H_2SiO_3	1	偏硅酸	10×10^{-4}
$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	0.5	(三缩)二(原)硅酸	20×10^{-4}

注^(a): 每 mol SiO_2 的 H_2O mol 数, 即 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

二氧化硅的一些用途

用于工业上的 SiO_2 的主要类型有：高纯 α -石英、玻璃二氧化硅、硅胶、烟雾二氧化硅、以及硅藻土。石英最重要的用途是作压电材料，用于晶体振荡器、射频过滤器、以及电化学装置如传感器、检拾器等。这样的装置每年要生产上千万台。由于满足纯度要求的天然石英不够用，必须进行人工合成。G.R. Spezia 于 1905 年首次 in 稀的 NaOH 与玻璃态 SiO_2 溶液中，以一晶种于 400°C ，1.7 千巴的条件下，采用热液生长技术而获得了成功。（从熔融 SiO_2 中长出的晶体不能用——这是为什么？）

玻璃态 SiO_2 例外地集诸多优点于一身。例如，热膨胀系数低^①，抗热冲击性高、对紫外光透过率高、耐熔性好、以及通常化学性能稳定。但又由于一些如软化点高、粘度高、液体范围小、及形成温度时挥发性大等因素，使得它作为玻璃很难于加工。玻璃态 SiO_2 多用作实验室中的高质量玻璃器皿，特别是在光解实验中，以及可见、紫外光谱中要用到的样品池。它还多用于由蒸汽沉积制成的管状或薄片状保护层。

硅胶是一种非晶态形式的 SiO_2 ，它具有很疏松的结构，是在将硅酸钠水溶液酸化时产生的，经洗去胶状沉淀物中的电解质杂质，并烘干或喷雾脱水而成。所得微细多孔物质的性质取决于其制备条件。典型样品的孔径为 $2200 \sim 2600 \text{ pm}$ ，表面积为 $750 \sim 800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，容量密度近似为 $0.67 \sim 0.75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。这种物质广泛用作干燥剂、选择吸附剂、色层载体^{15b}、催化剂底物、热及声的绝缘体等。它可吸收水分高于其自重 40% 之多，如果掺以一些钴盐如 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ， $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4$ ，即成常见的自动显示干燥剂，它很容易经加热而再生（无水时呈蓝色，水合后为粉红色）。硅胶的化学性质很稳定，没有毒性，大小不变，在食品工业上作可可、果汁晶、 NaHCO_3 、糖粉、调料粉中的防结块剂。它还用于亮漆、光漆、油漆、及乙烯塑料、合成纤维的表面抛光。

① 玻璃态 SiO_2 的线性膨胀系数约为 0.25×10^{-6} 。这可与通常的钠-钙玻璃的值相比较，后者为 100×10^{-6} （约 79% SiO_2 ，约 12.5% Na_2O ，约 8.5% CaO ）。在钠-钙玻璃中加入 B_2O_3 可使其值激降至 3×10^{-6} （实验室中的玻璃器皿典型的组成为：88.9% SiO_2 ，10.6% B_2O_3 ，1.2% Al_2O_3 ，3.9% Na_2O ，0.4% K_2O ）。

^{15b} K. K. Unger, *Porous Silica: Its Properties and Use as a Support in Column Liquid Chromatography* Journal of Chromatography Library, Vol. 16, 1979, pp. 294.

工业上还生产另一种超细 SiO_2 粉, 名为火成 SiO_2 或烟雾 SiO_2 , 其制备方法是: 在一种特殊设计的炉中, SiCl_4 在氢氧焰内进行高温水解, 成为非常细的白烟状的 SiO_2 , 然后在冷却的转辊上收集得到。它的容量密度仅为 $0.03 \sim 0.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 表面积为 $150 \sim 500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。主要用作环氧树脂、聚酯树脂、塑料加工过程中的摇溶增稠剂, 还用为硅氧烷橡胶中的增强填料, 与炭黑填料 (§ 3.2.1 专栏) 不同的是: 它的化学稳定性并不干扰过氧化处理过程。

硅藻土是在露天处大规模开采的, 特别是在欧洲和北美, 产量分别占世界产量的 59%, 39%。1977 年世界产量为 180 万吨。其中 60% 的硅藻土用在过滤装置上, 20% 用于研磨材料、填料、轻质凝集材料、及绝缘材料, 余下之部分用作惰性载体、覆盖剂, 或用于生产火山灰水泥。

9.3.5 硅酸盐矿^{10,16,17,17a}

地壳的岩石层及其破碎物——各种泥土、粘土和沙子, 几乎全部 (约 95%) 都是由硅酸盐矿和硅石所组成。硅酸盐和硅铝酸盐的这种优势反映出了 O, Si, Al 这几种地壳 (§ 9.2.1) 中最多见元素的丰度。尽管硅酸盐以其结构类型之多、立体化学的变化之广在化学中是无可比拟的, 但我们还是能够以少许简单、基本的准则来分辨这些结构。Si 几乎总是与 4 个 O 配位, 这些 $\{\text{SiO}_4\}$ 基本单元或可独立存在, 或可借助共用顶角 O 原子而联成较大的单元。所成的 O 原子的点阵通常都是 (或接近是) 紧密排列的, 电荷则是通过存在于四面体、八面体位置或其它位置中的阳离子而达到平衡。至于阳离子存在于什么样的位置中, 则取决于其本身的

¹⁶ W. A. Deer, R. A. Howie and J. Zussman, *An Introduction to the Rock-forming Minerals*, Longmans, London, 1966, 528 pp.

¹⁷ B. Mason and L. G. Berry, *Elements of Mineralogy*, W. H. Freeman, San Francisco, 1968, 550 pp.

^{17a} F. Liebau, Silicon, element 14, in K. H. Wedepohl (ed.), *Handbook of Geochemistry*, Vol. II-2, Chap. 14.

大小。下面列举一些典型的例子, (半径 pm) ①

配位数 4: Li^{I} (59) Be^{II} (27) Al^{III} (39) Si^{IV} (26)

配位数 6: Na^{I} (102) Mg^{II} (72) Al^{III} (54) Ti^{IV} (61)
 Fe^{II} (78)

配位数 8: K^{I} (151) Ca^{II} (112)

配位数 12: K^{I} (164)

这里所引用的半径与配位数有关, 是由 R. D. Shannon (和 C. T. Prewitt)¹⁸ 推出来的经验的“有效离子半径”。这里并不意味着有象 $\{\text{Si}^{4+}(\text{O}^{2-})_4\}$ 那样的电荷的完全分离。注意, Al^{III} 可以占据 4-配位、也可以占据 6-配位的位置, 因此可以取代点阵中的 Si 或其它 M 离子。这一点对我们讨论硅铝酸盐是格外重要的。还有一些其它阳离子可以占据不同的配位位置, 例如, Li(4, 6 配位), Na(6, 8 配位), K(6~12 配位)。当然, 它们还是多见于前面所列的那种配位情况。

就象硼化物 (§ 6.8.2) 以及在一定程度上象磷化物(图 12.16) 那样, $\{\text{SiO}_4\}$ 单元可以联接成链状、多链状(带状)、环状、片状及三维网络结构, 下表对此作一总结, 并且在后面的段落里, 进行较为详细的描述。

岛-硅酸盐	独立 $\{\text{SiO}_4\}$	没有共用 O 原子
堆-硅酸盐	独立 $\{\text{Si}_2\text{O}_7\}$	共用一个 O 原子
环-硅酸盐	闭环结构	} 共用二个 O 原子
纤维-硅酸盐	连续的链或窄带	
叶-硅酸盐	连续的片	共用三个 O 原子

① 形成硅酸盐及硅铝酸盐矿的金属都是由电正性较大的金属, 即 IA, IIA 族元素, 除 Co 以外的 3d 过渡系列, 以及 Y, La 和镧系, Zr, Hf, Th, U, 还有很少的后过渡族元素 Sn^{II} , Pb^{II} , 及 Bi^{III} 所构成。

¹⁸ R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances, *Acta Cryst.* **A32**, 751~87(1976).

架-硅酸盐 连续的三维网络 共用所有四个 O 原子
具有独立单元的硅酸盐

在原硅酸盐 $M_2^{II}SiO_4$ ($M = Be, Mg, Mn, Fe$ 及 Zn) 以及 $ZrSiO_4$ 中, 存在着独立的 $\{SiO_4\}$ 单元(最近合成出的原硅酸盐 Na_4SiO_4 , K_4SiO_4 也具有独立的 $\{SiO_4\}$ 单元)^{18a}。在硅铍石, Be_2SiO_4 中, Be 和 Si 分别占据四面体中心位置上, 我们可以将结构描绘为三维网络 M_3O_4 。当 M^{II} 占据了八面体位置后, 经常普遍地发生同晶取代。例如橄榄石 $(Mg, Fe, Mn)_2SiO_4$, 它是因橄榄绿色而得名(Fe^{II})的, 其结构示于图 9.4。在锆英石 $ZrSiO_4$ 中, 晶体的立体化学以及 Zr 的较大半径(84 pm)要求阳离子为 8-配位结构。另外一组重要的原硅酸盐是石榴石 $[M_3^{III}M_2^{II}(SiO_4)_3]$ 。其

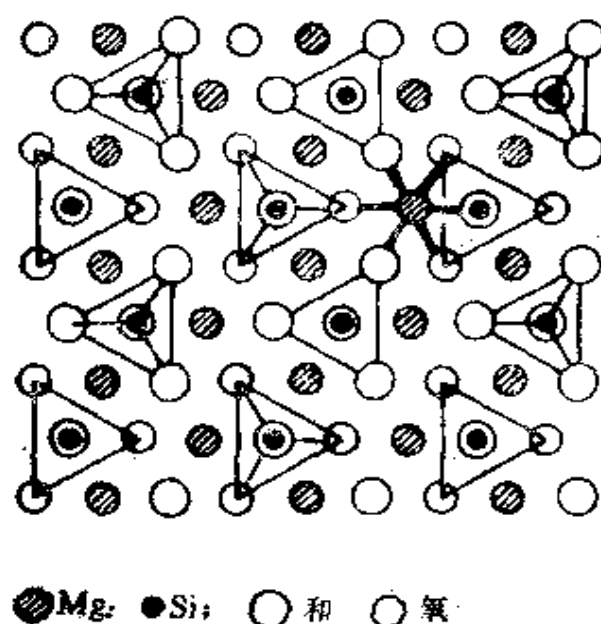


图 9.4 Mg_2SiO_4 的结构平面

[轻线和重线用于区别不同层的 $\{SiO_4\}$ 以及四面体间隔地指向上或下, 还表示了一个 $\{MgO_6\}$ 的八面体配位情况。]

^{18a} M. G. Barker and P. G. Good, The preparation and crystal structure of sodium orthosilicate, Na_4SiO_4 , *J. Chem. Research (S)*, 1981, 274, and references therein.

中的 M^{II} 为 8-配位(如 Ca, Mg, Fe), M^{III} 为 6-配位(如 Al, Cr, Fe)¹⁹, 原硅酸盐也是普通水泥的重要成分 (§ 7.3.4); β Ca_2SiO_4 具有独立的 $\{\text{SiO}_4\}$ 单元, 其中的 Ca 配位很不规则, 既有 6-配位的, 也有 8-配位的(α -型具有 K_2SO_4 结构, 而 γ -型具有橄榄石结构)。还有硅酸三钙石 Ca_3SiO_5 , 它是与硬化过程有密切关系的, 其中是以 Ca, $\{\text{SiO}_4\}$, O 分别作为其结构单元。

(一缩)二(原)硅酸盐具有独立的 $\{\text{Si}_2\text{O}_7\}^{6-}$ 结构单元, 含这种结构的硅酸盐是稀有的。一个例子是: 铈钇石矿 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 其结构以八面体的 Sc^{III} (r 为 75 pm) 与在交错排列的四面体之间的线性 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键为特点 [见图 9.5(a)]。还有一系列的镧系稀土二硅酸盐 $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。随着 Ln 原子增大, 即从 6-配位的 Lu^{III} (86 pm) 到 8-配位的 Nd^{III} (111 pm), 其中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 角度逐渐由

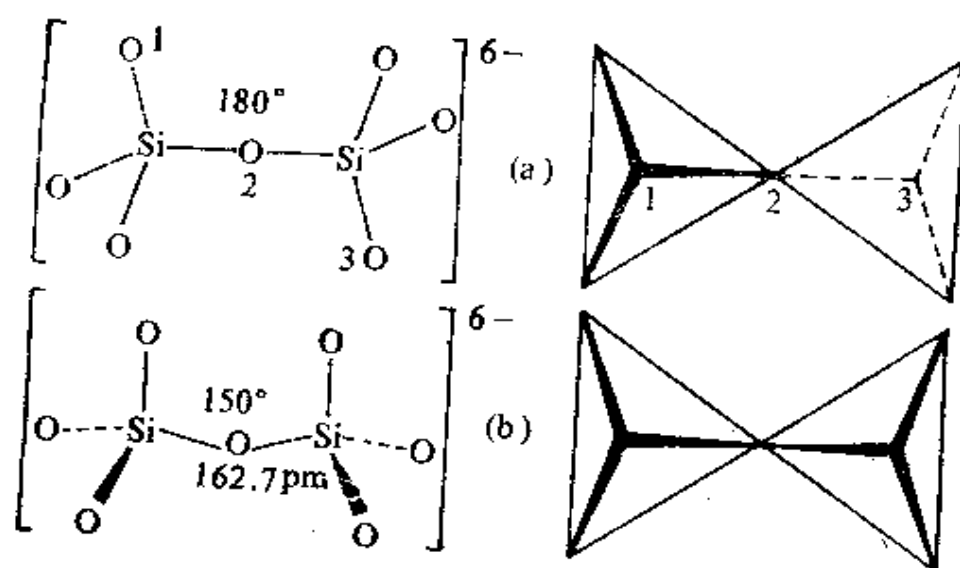


图 9.5 $\{\text{Si}_2\text{O}_7\}$ 单元结构的表象

[(a) 在 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 线型连结及 D_{3d} (交错) 构象
(b) $[\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的 C_{2v} 重叠构象]

¹⁹ 石榴石结构的描述参见文献 10 第 500 页。这种结构也适用于许多合成的和天然硅酸盐化合物。由于它们有重要的光学和磁学性质如红铁石榴石 $(\text{YIG}) \text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{Al}^{III}\text{O}_4)_3$, 近年有许多研究。

180° 减少至 133°, 稀土元素的配位数也由 6 经 7 增至 8。锌矿(异极矿)中, 角度为 150°, 两个四面体构象是重叠的, 不是交错的(图 9.5b)。原先人们把矿物的化学式定为 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_5$, 但经过 X-射线的研究表明, 正确的化学式应该是 $[\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 即“ $2\text{H}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_5$ ”, 而且人们可进一步地获知两个重要特性, 其一为, 在“桥基”和“端基”上的 O 原子与 Si 原子之间的间距没有明显差异, 这正如我们对独立的 $\{\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}\}$ 基团所预期的那样, 其结构最好看作是 $\{\text{ZnO}_3(\text{OH})\}$ 的 3D 骨架与 $\{\text{SiO}_4\}$ 四面体三联成六元环 $\text{Zn}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Zn}-\text{OH}$ 。这些环联成(010)无限的平面, 见图 9.6(a)。平面中每个 O 原子都与 2 个 Zn 原子及 1 个 Si 原子联接, 四面体中的第 4 个 O 原子则以 $\text{Zn}-\text{O}(\text{H})-\text{Zn}$ 或 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键在两个面之间进行桥联。于是, 在 3D 骨架结构中, 形成了大量敞口的空穴通道, 能够容纳可被驱除的水分子。这一结构与硅铝酸盐的结构骨架很相似, 而延用独立的 $\{\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}\}$ 离子来作描述是不妥的, 会产生误解。

具有 3 个四面体的单元相当少见, 这种单元存在于铍密黄石 $\text{Ca}_2(\text{BeOH})_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})$ 及另一种矿 $\text{Cu}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中。近在 1977 年才合成出第一个四硅酸盐来^{19a}。其方法是: 加热 AgO 和 SiO_2 , 在温度为 500~600°C, O_2 压力为 $2.5 \times 10^8 \text{ Pa}$ 的条件下保持 1~3 d, 即得到 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{18}$, 这是一种稳定的朱红色晶体。

当每个 $\{\text{SiO}_4\}$ 四面体与相邻的四面体共用两个氧原子时, 就形成实验式为 SiO_3^{2-} 的偏硅酸盐。已知有 3 个、4 个、6 个、8 个单元相联的环状偏硅酸盐 $[(\text{SiO}_3)_n]^{2n-}$, 其中最常见的是 3 个和 6 个四面体相联所成的环。图 9.7 中图示了这些阴离子的构型, 并以矿物蓝锥矿 $[\text{BaTi}\{\text{Si}_3\text{O}_9\}]$ 、合成化合物 $[\text{K}_4\{\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4\}]$ 、绿玉

^{19a} M. Jansen and H.-L. Kellor, $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{18}$ ——the first tetrasilicate, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 18 464 (1979).

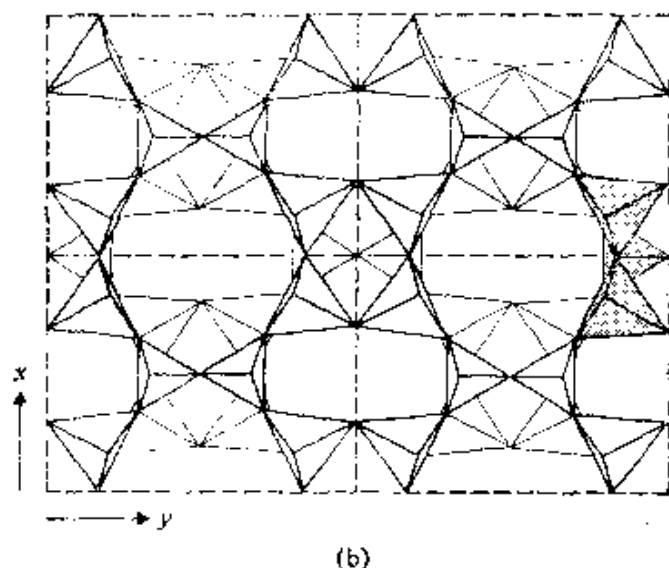
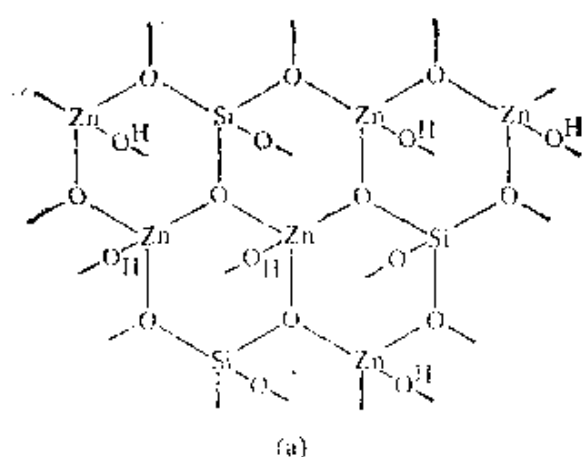


图 9.6 异极矿 $[\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结构断面

[(a) 垂直于 y 轴的(010)面中的 Zn_2SiO_3 六元环 (b) 垂直于 z 轴的(001)面上投影图。图中说明四面体相连形成通道, 较大的四面体代表 $\{\text{ZnO}_3(\text{OH})\}$ ($\text{Zn}-\text{O}$ 间距 195 pm), 较小的四面体代表 $\{\text{SiO}_4\}$ ($\text{Si}-\text{O}$ 间距 163 pm)。图中示出了四个晶胞单元和一组三个稠结四面体构成的 Zn_2SiO_3 环与 y 轴相垂直, 为容易辨认, 以阴影示之。]

$[\text{Be}_3\text{Al}_2\{\text{Si}_6\text{O}_{18}\}]$ (§ 5.1), 及暗霞响岩 $[\text{Ba}_{10}(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Ti})_4\{\text{Si}_8\text{O}_{24}\}(\text{Cl}, \text{OH}, \text{O})_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为例作一说明。

具有链状、带状、结构的硅酸盐

链状偏酸盐 $\{\text{SiO}_3^{2-}\}_\infty$, 是由共用 $\{\text{SiO}_4\}$ 四面体的顶角而形成

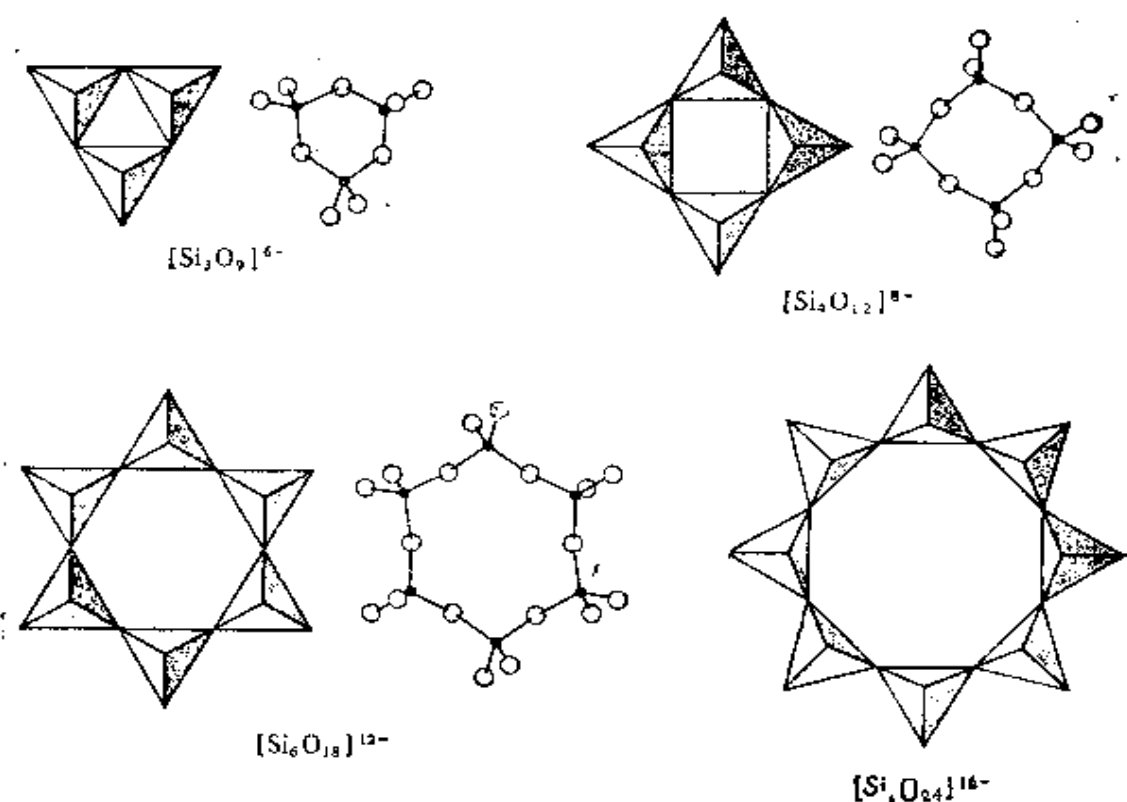


图 9.7 环状偏硅酸盐阴离子的结构示意图
 n 值为 3, 4, 6, 8

的。它作为基本结构单元非常普遍地存在于自然界矿物中（例如多磷酸盐，图 12.16）。尽管结构特点显得很简单，但人们已经遇到了其相差甚远的各种立体化学结构。这是因为，只要四面体的联接方式不同，就会产生不同的构象。其结果，沿 c -轴方向的周期性间距可以是 (1), 2, 3...7, 9 或 12 个四面体 (T)。这在图 9.8 中表示出来。最常见的偏硅酸盐构象是每两个四面体相重复 (2T) 地平行排列，以便提供对阳离子的六配位或八配位位置。例如：辉石矿如顽辉石 $[\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6]$ 、透辉石 $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$ 、翡翠 $[\text{NaAlSi}_2\text{O}_6]$ 、以及锂辉石 $[\text{LiAlSi}_2\text{O}_6]$ (§ 4.2.2)，还有合成的偏硅酸盐如 Li_2SiO_3 , Na_2SiO_3 。 Na_2SiO_3 的 Si—O—Si 键角为 134° ，链内的 Si—O 键长为：167 pm，另外两个 Si—O 间距为 159 pm。矿物硅灰石 $[\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9]$ 和针钠钙石 $[\text{Ca}_2\text{NaHSi}_3\text{O}_9]$ 为每三个四面

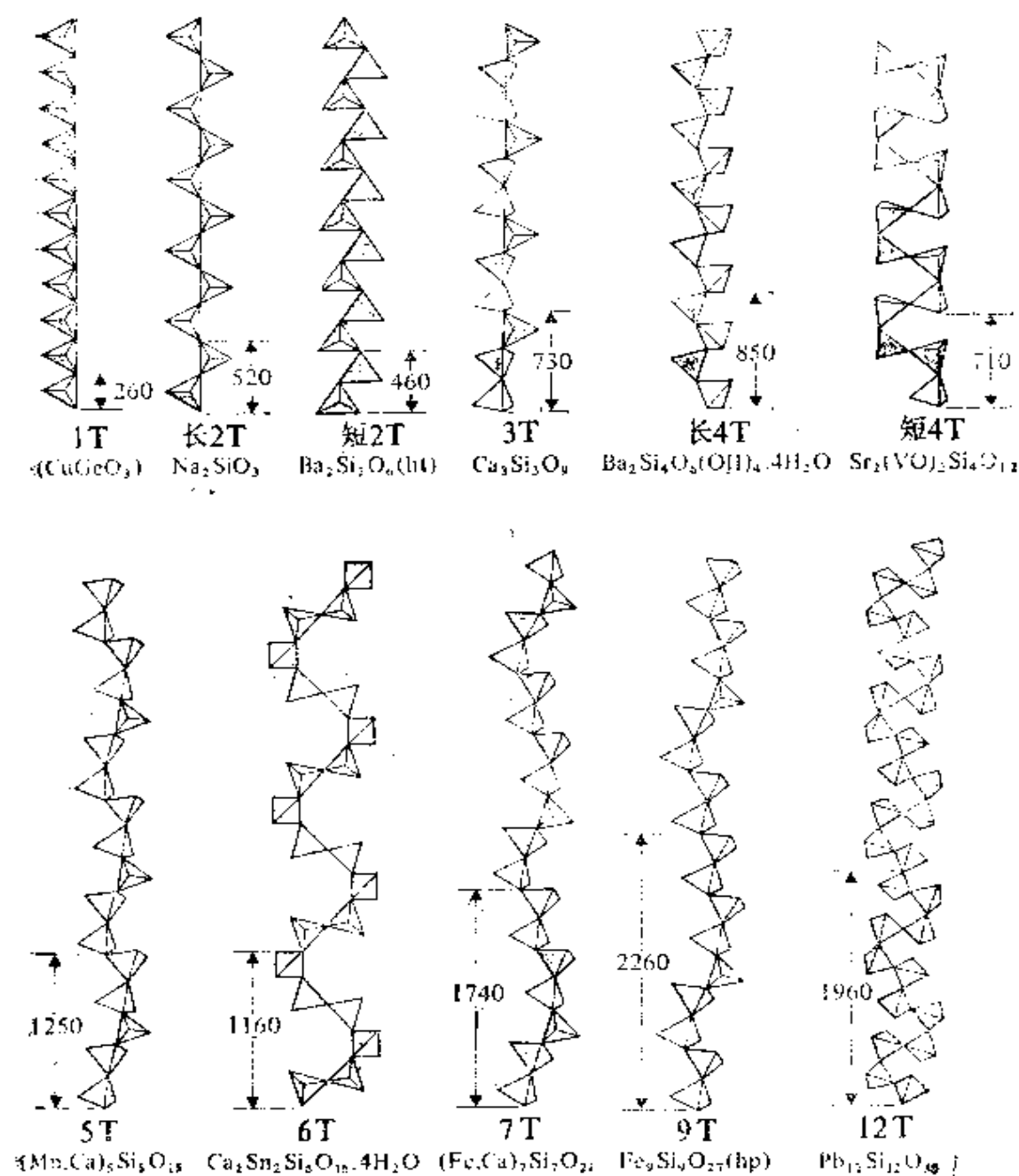


图 9.8 各种链状偏硅酸盐 $\{\text{SiO}_3\}_n$ 结构举例示意图

{1, 2, ..., 7, 9, 12 个四面体重复的长度以 pm 为单位示出 (ht):
高温形式, (hp): 高压形式}

体重复单元(3T), 含锶钒的 $[\text{Sr}_2(\text{VO})\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ 为(4T), 而蔷薇辉石 $[\text{CaMn}_4\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ 是(5T)重复, 等等^{10, 17a}。

偏硅酸盐结构的深一步复杂性在于, $\{\text{SiO}_3^{2-}\}_n$ 链能横向地联接, 形成双链或带。其化学计量取决于单链上的重复单元(见图 9.9)。迄今所知数量最多的是闪石石棉矿。它们采用 $\{\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}\}$ 双链结构, 例如透闪石 $[\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2]$, 其结构与透辉石的很相似, 只是在 b -轴上, 单元晶胞长度加倍了。因此根据石棉矿的晶体结构, 我们可以很容易地解释它的纤维性质(见专栏介绍)。除了这些由相联的 $\{\text{SiO}_4\}$ 四面体很好地建成的双链, 最近通过电子显微镜观察软玉时发现²⁰, 还存在包含 3 联、4 联、6 联一组相联结构的一维无限伸展的链结构。它们一方面很好地联系了辉石和闪石的结构, 另一方面, 也与形成层状硅酸盐(在后面的段落中将要进行描述)有关。

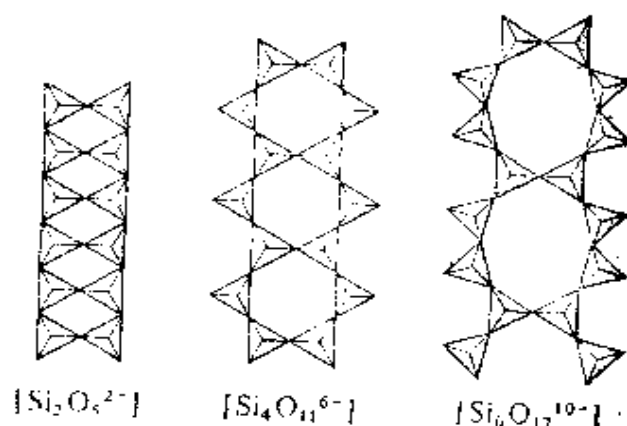


图 9.9 $\{\text{SiO}_4\}$ 四面体构成的双链

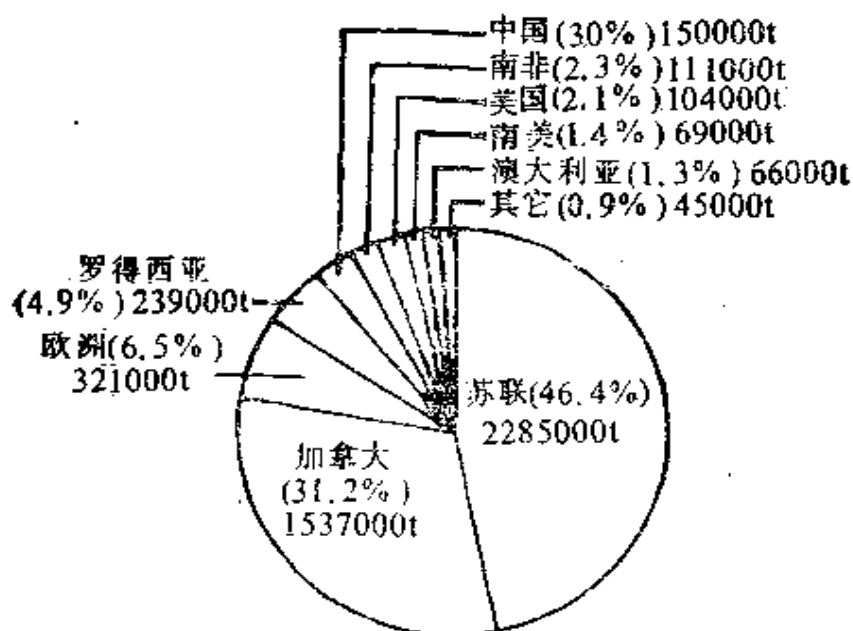
[(a) 以 1T 偏硅酸盐结构、化学计量为 $\{\text{Si}_2\text{O}_6^{2-}\}$ 所构成的双链。在硅铝酸盐硅线石 $[\text{Al}(\text{AlSiO}_5)]$ 中发现了此结构 (b) 以闪石中存在的 2T 偏硅酸盐构成的 $\{\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}\}$ 链 (c) 存在于黝帘辉石 $[\text{Ca}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2]$ 中的极少见的 3T 双链 $\{\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}\}$ 。已知还存在更复杂的 3T, 4T, 6T 双链]

²⁰ L. G. Mellinson, J. L. Hutchinson, D. A. Jefferson, and J. M. Thomas, Discovery of new types of chain silicates by high resolution electron microscopy, *JGS Chem. Comm.* 910~11(1977).

石棉的生产和应用

在欧洲和远东,人们已经使用了几千年纤维状的硅酸盐矿(即石棉)。在古罗马,侍奉女宠神的油灯的灯芯就是用石棉编的。Charlemagno 把用石棉编织成的节日用桌布扔进火中,桌布没被烧毁反而更干净了,使他所请的野蛮客人大吃一惊^{20a}。石棉在过去的 100 年间用途激增,现在以石棉为重要成分的制品已超过 3000 种。它合乎人们需要的特点是:压伸强度高、柔韧性强、耐热、耐火焰、并耐酸、碱的腐蚀,而且价格低廉。

石棉可以从两大类成岩矿物中获得——蛇纹石与闪石。纤维蛇纹石也称白石棉 $[\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$,是硅酸盐呈螺旋的层状的唯一代表(见后面正文),但它也是已知石棉含量最多的一种矿,其产量占世界石棉总产量的 95%。闪石类包括石棉矿青石棉 $[\text{Na}_2\text{Fe}_3^{II}\text{Fe}_3^{III}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ (占世界产量的 3.5%),以及灰褐色的铁石棉矿 $[(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ (占世界产量的 1.5%)。1976 年世界产量为 520 万吨,其中 492.7 万吨是纤维蛇纹石,其分布见下面的示意图^{20b}。除此之外,南非还生产了 25.9 万吨闪石,其中主要为青石棉(17.8 万吨)和铁石棉(7.9 万吨)。



^{20a} W. J. Smither, Asbestos, *School Science Review* 60(210), 59~69(1978).

^{20b} Reference 1, 3rd edn., Asbestos 3, 267~88 (1978).

用石棉增强的水泥(约含 12.5% 石棉), 几乎用去世界总产量 2/3 的纤维蛇纹石, 它用于制玻纹面及平面的瓦、压力管道、以及其它多种耐磨损、耐风化、耐久的制品。纤维蛇纹石的 8% 用于制石棉纸、7% 用于制乙烯树脂地板砖。其它的重要用途还有: 作闸垫、离合器衬片及其它耐磨制品的组分。纤维蛇纹石的纤维长, 可织成石棉织物, 用于制救火服装及用在大量的防火、绝缘方面。

人长期暴露在悬浮着石棉纤维尘埃的空气中是非常危险的, 石棉对人造成的影响已经引起人们越来越多的关注(肺组织无毒性结疤), 在这一行业中, 一些工人患了肺癌。不幸的是, 在病症显露出来以前, 存在一个相当长的潜伏期(典型的约 20~30 年)。过去这 15 年间所诊断出来的病情, 可能多是 1940~1945 年及其后的战争时期的工厂条件所致。在英国, 看来目前已从 1970 年的约 150 例的峰值上降下来了(表明这一行业工人的 5% 之多)。石棉的影响与其剂量有关, 最好的控制办法是减少开采、加工、制造各现场暴露的尘埃²⁰⁰。

具有层状结构的硅酸盐

人们已知的一些最重要而著名的矿物, 是具有层状结构的硅酸盐。它们主要包括: 粘土矿[如高岭土(陶土)、蒙脱土(膨润土、硅藻土)、及蛭石]、云母(如白云母、金云母、黑云母)、以及纤维蛇纹石、滑石、皂石、叶腊石等。几千年来这些矿物对工业和家庭生活都有着重要价值, 这归因于矿物的物理、化学性质, 而性质又是直接与其晶体结构细节相关的。所能想出的最简单的硅酸盐层状结构, 是由水平交叉相联的 2T 硅酸盐链 $\{\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}\}$ (图 9.8) 所组成, 或由图 9.7 中的 $\{\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}\}$ 单元缩合为平面而形成组分为 $\{\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}\}$ 的 6T 网络, 其中每个四面体的 4 个 O 原子中就有 3 个是共用的, 这在图 9.10 中以平面图和立视图示出。在实际中, 完全平面排列的结构是极少的。已知 $\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{H}$)、透锂长石 ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, § 4.2.1) 都很接近折叠的 6T 网络。人们还发现了

²⁰⁰ L. Michaelis and S. S. Chissick (eds.), *Asbestos: Properties, Applications, and Hazards*, Vol. 1, Wiley, New York, 1979, 553 pp.

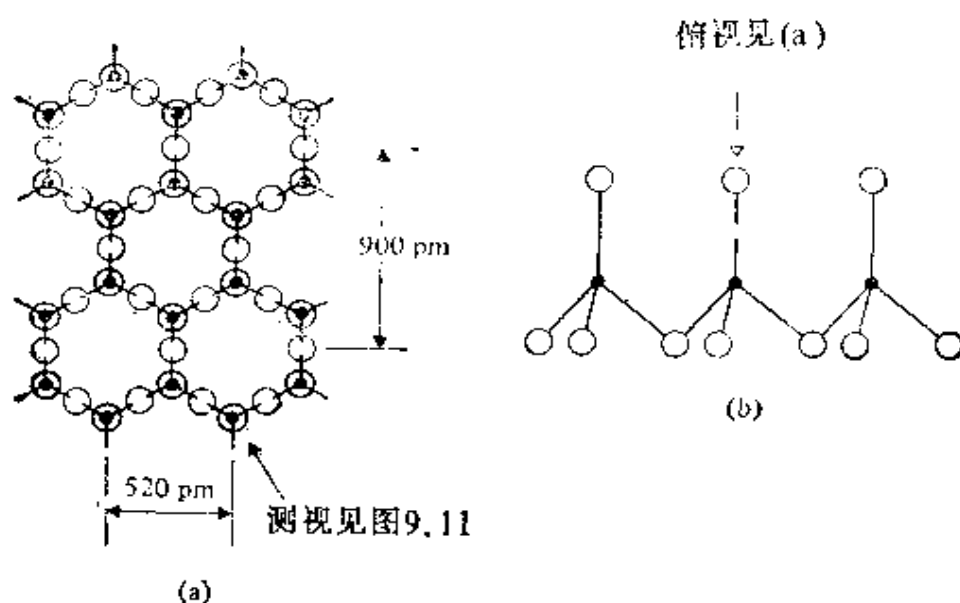


图 9.10 由 6 个 $\{\text{SiO}_4\}$ 四面体经扩展的二维缩合形成的 $\{\text{Si}_2\text{O}_3\}$ 网络平面图
 [(a) 由 O—Si 方向俯视的平面 (b) 侧视图]

更为复杂的排列方式，组成网络的 6T 环被交替的 4T 环和 8T 环所取代，或被同等数量的 4T, 6T, 8T 环或甚至被 4T, 6T, 12T 环所取代^{10, 17a}。

在四面体对之间共用第 4 个 O 原子(角顶上的)，即可产生双层结构，见示意图 9.11。这样的化学计量为 SiO_2 (因为每一个 O 原子都被二个 Si 原子共用)。但是如果 Al^{III} 取代了其中半数的 Si^{IV} ，则组成变为 $\{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5\}^-$ ，结构正如 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 及 $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的结构(见图 9.12)。形成双层结构的另一个途径是，在硅酸盐网络中夹入三水铝矿 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 层，或夹入水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (§ 7.3.3, § 5.3.3)，其大小刚好相近，可共用硅酸盐网络中的 O 原子。这便形成了陶土矿高岭土 $[\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]$ ，见示意图 9.13①。

在 Al/O 层的另一边重复这一过程将产生叶腊石

① 其名出自“高岭”——一座位于中国的山，陶土就是在这座山上发现的，故于 1867 年名之高岭土。

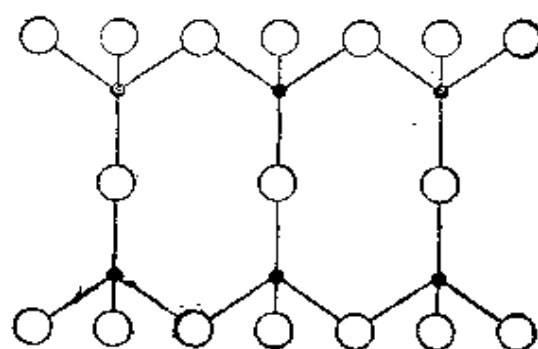


图 9.11 通过共用图 9.10(b) 中第四个处在顶点位置的 O 原子，而形成化学式为 $\{Al_2Si_2O_8\}^-$ 的双层结构侧视图。· 点表示以相同数目的 Al 及 Si 原子所占据的位置

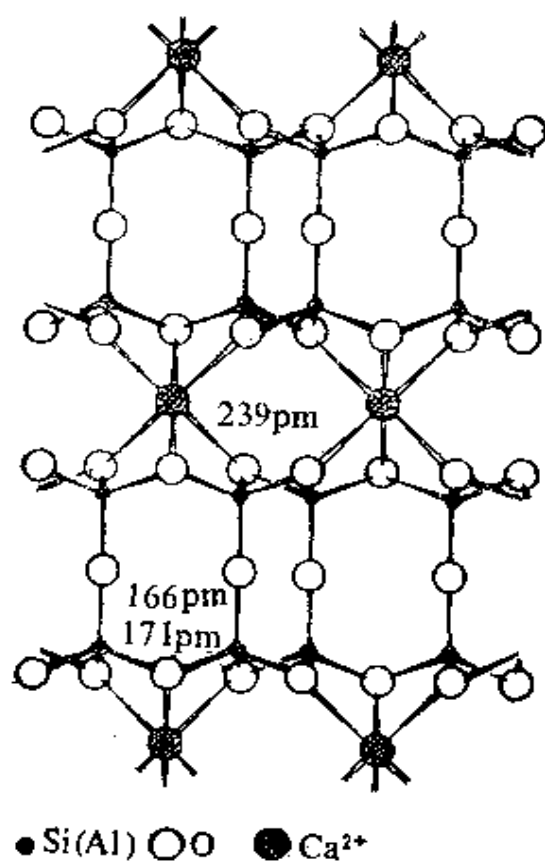


图 9.12 在图 9.11 中描绘的双层结构之间插入 6-配位 Ca^{II} 离子而形成的 $Ca_9Al_2Si_2O_8$ 结构

$[\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 的结构 (图 9.13b)。用 3 个 Mg^{II} 置换高岭土 $[\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]$ 中的 2 个 Al^{III} , 就得到蛇纹石棉矿: 纤维蛇纹石 $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_3\text{O}_5]$ 。对叶腊石经一类似的置换就得到滑石 $[\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 。三水铝矿系统有时也称作双八面体系统、水镁石系统称为三八面体系统, 这显然是来自“非硅酸盐”层中被占八面体的数量。在图 9.14, 9.15 中示出了其取代、变化了的结 构。对这三组图中的三种位置很值得我们作仔细的观察, 令人愉快的是, 我们越是久久地仔细考虑, 越能容易地理解它们。应该强调的是: 所给出的化学式是理想的限定成分, 在实际中, 其它大小相近的阳离子是能取代 Al^{III} , Mg^{II} 的。 Al^{III} 可部分地取代在四面体位置上的 Si^{IV} , 从而产生荷电层, 使得立体化学进一步复杂化。 M^{I} 或 M^{II} 阳离子可能会夹入到这些层间, 形成云母, 或者夹入进去的是水合阳离子, 则成为蒙脱石。另外, 通过夹入荷正电的

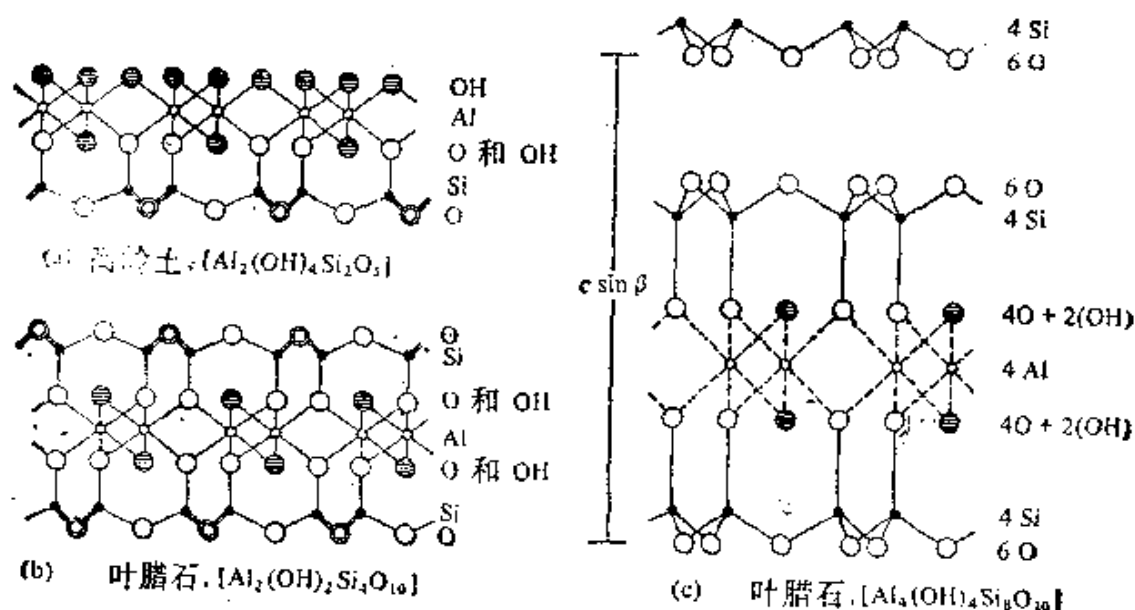


图 9.13 (a) 高岭土结构(侧视)的示意图 (b) 类似的叶腊石结构示意图 (c) 与 (b) 相比较的叶腊石的另一种表示, 并示出了各层的化学计量 [(a) 表明 SiO_3O 四面体与 $\{\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}\}$ 共用 O 原子, 产生由化学式 $[\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]$ 构成的层。四面体中的双线及双圈表示与前一后的两个 O 原子成键 (b) 表明在 $\{\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}\}$ 层的上方和下方共用 $\{\text{SiO}_3\text{O}\}$ 四面体而成的混合层]

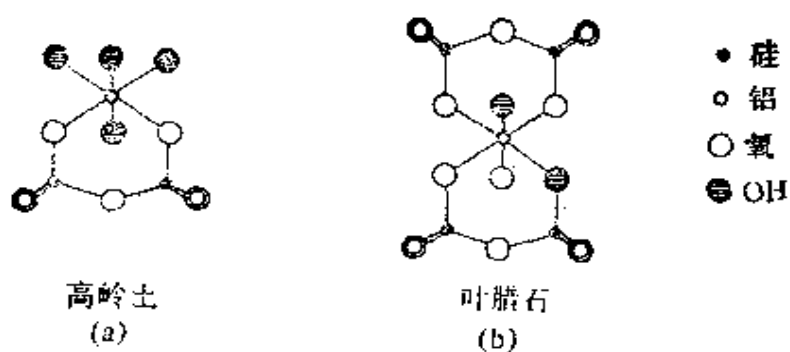


图 9.14 层状结构的一种替换表示 (a)高岭土 (b)叶腊石

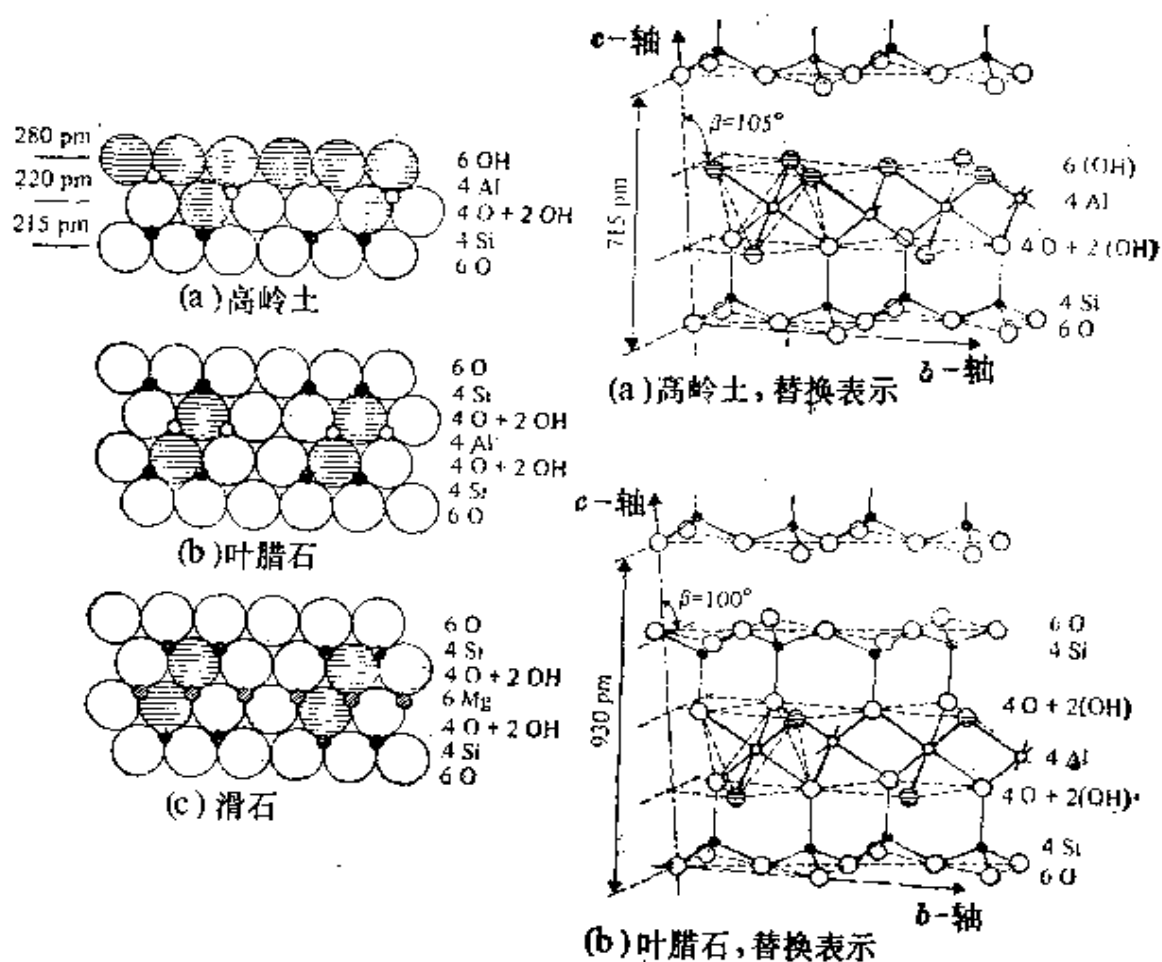


图 9.15 层状结构的替换表示 (a) 高岭土 (b) 叶腊石 (c) 滑石
(取自 H. J. Emeleus and J. S. Anderson, 1960 and B. Mason and L. G. Berry, 1968.)

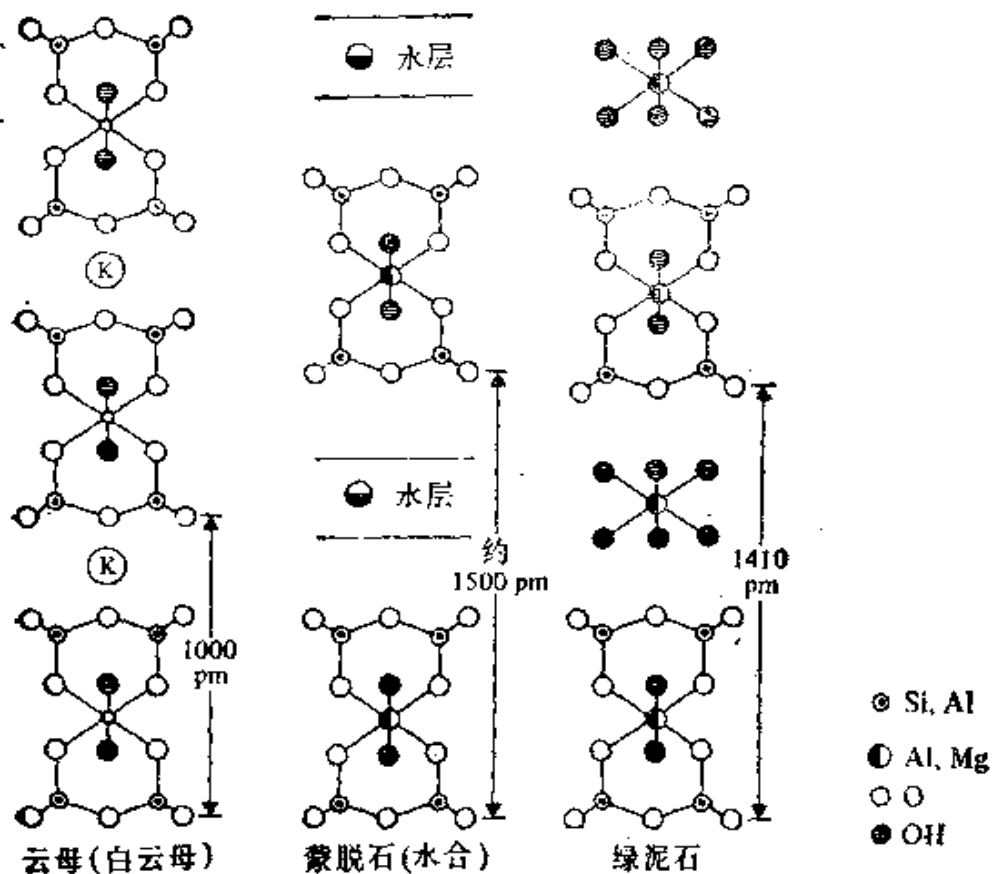


图 9.16 白云母 $[K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4]$ 、水合蒙脱石 $[Al_4Si_8O_{20}(OH)_4] \cdot nH_2O$ 、及绿泥石 $[Mg_{10}Al_2(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_{16}]$ 的结构示意图

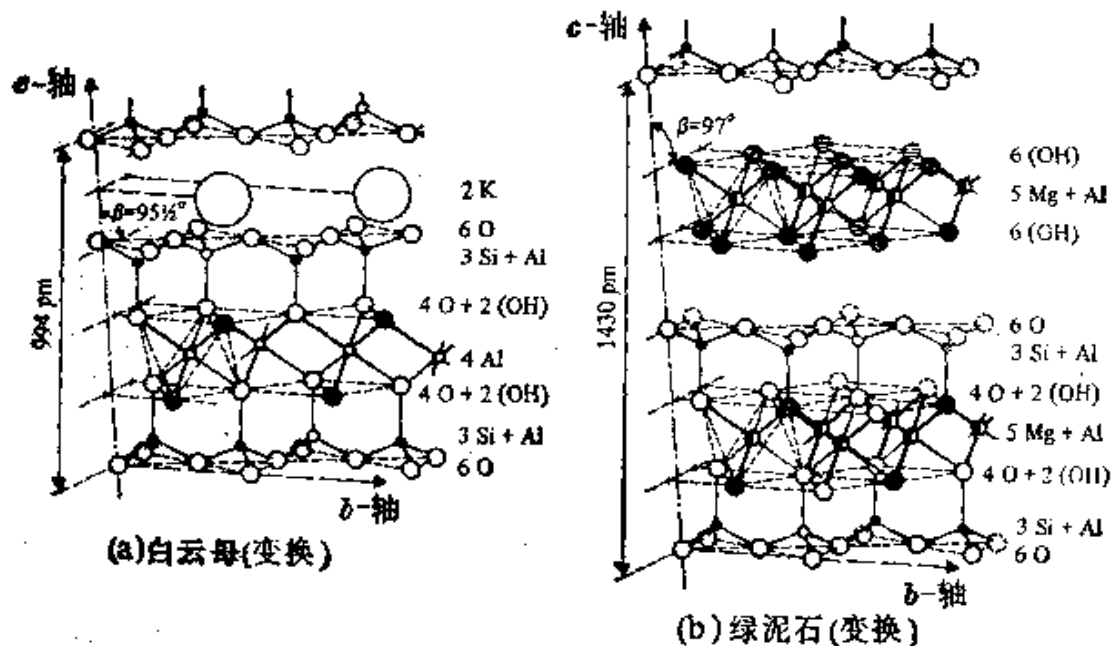


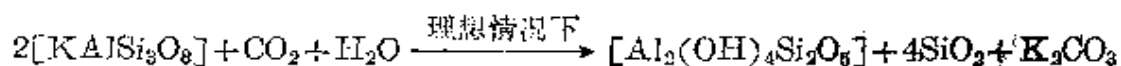
图 9.16 白云母及绿泥石结构的变换表示 (见 B. Mason and L. G. Berman¹⁷)

(Mg, Al)(OH)₂, 可象绿泥石那样达到电荷平衡。图 9.16 示出了这些可能性, 在后面的段落中我们将作详细描述。

在专栏中, 将就有关粘土矿的技术重要性, 作一概要的说明。

粘土矿和相关的硅铝酸盐

粘土是土壤中的基本成分, 我们靠之得以生存。它还是人类最古老、最基本的一些人工制品的原材料, 如陶瓷、砖、瓦等。粘土是由火成岩风化、分解形成的。典型的粘土以非常微细的颗粒存在, 例如, 高岭土就是碱长石风化而成的, 其形状是边长约为 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 的六角形小片:



当粘土与水混合之后, 它变得柔软而容易塑造。在约 100°C 时那些使粘土具有可塑性的水又将失掉, 从而使粘土变得硬而脆。继续加热约至 500°C , 还将失去结晶水, 导致所有含碳的物质以及 Fe^{II} 氧化 ($600 \sim 900^\circ\text{C}$)。大约 950°C 以上开始形成富铝红柱石 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$), 并呈现玻璃态。

瓷土或高岭土, 主要含高岭石, 由于基本上不含 Fe 杂质 (因此没有颜色) 而格外有价值。1974 年的世界产量为 1700 万吨, 主要生产国有: 美国 (36%)、英国 (22%)、苏联 (13%)。在美国, 高岭土几乎有一半用作纸填料或纸涂层, $1/4$ 用于各种耐火砖及耐火材料, 只有 8.2 万吨用于制做陶瓷器具, 因为目前一般已使用球土来制陶瓷了。球土是一种格外细致、具很高可塑性的材料, 它主要含高岭土, 以及一些粘土-云母、石英的成分。美国年产约 80 万吨球土, 用于白色瓷器、桌面瓷、墙及地板瓷、卫生瓷及电瓷器。

硅藻土^①是一种蒙脱石, 其中主要可交换的阳离子是钙。硅藻土的吸附能力很强, 具有显著的阳离子交换性质, 使之可转化为钠-蒙脱石 (即膨润土)。专门术语在使用上比较混乱, 例如, 在美国把纤维状的水合镁硅铝酸盐活性白土也称作是硅藻土。美国年产硅藻土 100 万吨以上, 主要用作油及润滑脂的吸附剂 (40%), 以及作政府统计学家隐蔽地称谓的“石油吸附剂”用 (30%)。

膨润土 (钠-蒙脱石) 广泛用作钻井泥浆。尽管这一用途显得很一般, 但

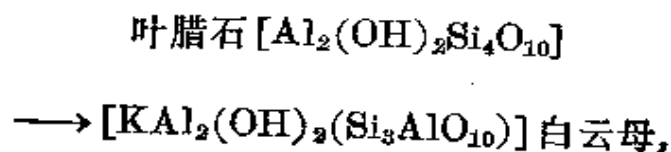
① 这名称来自其早期的用途。从罗马时代起它就用于浆洗或清除掉毛织物上的天然油脂。由于肥皂及洗涤剂更为有效, 现在几乎已不用于这种目的了。

它却是基于一个很惊人的性质；即其悬浮液的触变性。钠取代了蒙脱石中的钙后，大大增强了其可逆吸水并在一个方向上膨胀的能力，从而有效地将粘土颗粒分解成层状单元，形成一种由极薄的片状微粒构成的分散得很细的悬浮液。悬浮液中的这些片状微粒表面带负电荷、边缘带正电荷，甚至在浓度相当低的悬浮液中，微粒也能够正负定向，形成胶状体或硅胶。而在搅动下这种弱电子键将断裂，分散体变为液态。随着搅动程度的提高，其粘度愈发地降低。这种不确定的可逆性就称作触变性，它广泛地应用于民用工程、钻油井、防漏油漆之中。膨润土的可塑性使它还可在胶泥、油灰、粘合剂、以及铁矿造粒和铸模砂中使用。1975年美国年产膨润土约300万吨，而世界产量为430万吨。

云母存在于火成岩的后期结晶相中，通常其晶体边长为1~5mm。但在伟晶岩中(§ 5.2.1)，尺寸可能会相当大，成为很有价值的大块云母。在安大略(Ontario)发现的一块惊人的大云母单晶，直径达4.3m，质量超过80t。云母的用途，随其性质而定。如壁裂面的完美性、韧度、弹性、透明度、高解电强度、化学惰性、以及500°C下的热稳定性等。除需850~1000°C下的热稳定性外，一般金云母(Mg-云母)是很少用的。片状云母用作炉窗、电绝缘体(冷凝器、及加热元件等)，还用在真空管中。土云母用作橡胶、塑料、绝缘板、银光油漆等的填料。1974年云母的世界产量(不包括中国)大约为24万吨，其中53%产自美国、20%产自印度，17%产自苏联。

滑石不同于云母，由不夹带阳离子的电中性层组成。滑石的价值是根据其柔软性、光滑性、干润滑性、以及白度、化学稳定性、薄层结构来定的。它最重要的应用是：陶瓷、杀虫剂、油漆及造纸，更为常见的制做化妆品、化妆配制品，只用到滑石产量的3%。1974年的世界产量为550万吨，1975年为490万吨。其中有一半产自美国和日本，其余的主要生产国有：朝鲜、苏联、法国和中国。滑石及其块状矿物皂石矿或冻石矿广泛地分布于世界各地，许多国家都在露天或地下开采并生产，以满足日常的耗用。

当滑石、叶腊石中 $1/4$ 的 Si^{IV} 被 Al^{III} 取代，而由 K^{I} 平衡其负电荷时，就形成了云母：

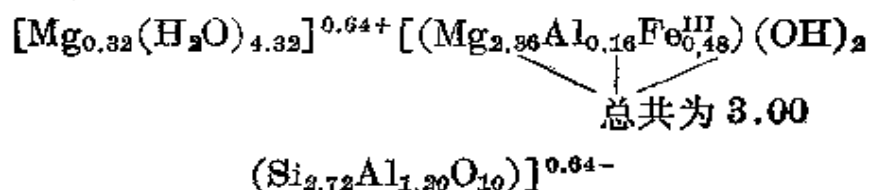


滑石 $[\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$

→ $[\text{KMg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})]$ 金云母

金云母中的一部分 (OH) 可为 F 所取代、部分 Mg^{II} 被 Fe^{II} 所取代, 这样就生成了黑云母 $[\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_3(\text{OH}, \text{F})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})]$ 。在层与层之间存在的 K^{I} , 明显地使得云母比叶腊石和滑石硬些, 但层与层之间依然是薄弱之处, 故很容易就能平行地撕开。当继续以 Al 将半数的 Si 取代, 并以电荷高的 Ca^{II} 来平衡电荷时, 就得到脆性云母, 如珍珠云母 $[\text{CaAl}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10})]$, 它甚至比白云母还硬。

如果在金云母中不是以 Al^{III} 取代四面体的 Si^{IV} , 而是以 Mg^{II} 部分地取代八面体的 Al^{III} (但不是象滑石那样完全取代), 就将产生另一组矿物: 蒙脱石。置换后所产生的部分负电荷, 由层与层之间的水合 M^{I} 或 M^{II} 所平衡, 这就致使矿物产生了膨胀特性、阳离子交换以及触变性 (见专栏)。典型的钠蒙脱石的分子式可写为: $\text{Na}_{0.23}[\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67}(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 但通常可写作: $\text{M}_x[(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 其中 $\text{M}=\text{H}, \text{Na}, \text{K}, \frac{1}{2}\text{Mg}, \frac{1}{2}\text{Ca}$ 。在滑石的八面体和四面体位置上同时进行变价取代, 将产生蛭石, 其典型的化学式为:



这种矿物受热时, 它们将以挤压出小蚯蚓状的结构这种奇特的方式脱水, 正如其名称所提示的 (拉丁文中, vermiculus 意为小蚯蚓)。这种多孔而质轻的物质大量用于包装和绝缘。表 9.10 总结了各种层状硅酸盐之间的联系, 表中所采用的都是理想的化学式。

表 9.10 层状硅酸盐结构总结(理想化学式)¹

双八面体 (具有水铝矿型层次)	三八面体 (具有水镁石矿型层次)
双层结构	
高岭土、珍珠陶土、地开石 [Al ₄ (OH) ₈ (Si ₄ O ₁₀)]	叶蛇纹石(片状蛇纹石) [Mg ₆ (OH) ₈ (Si ₄ O ₁₀)]
叙永石[Al ₄ (OH) ₈ (Si ₄ O ₁₀)]	纤维蛇纹石[Mg ₆ (OH) ₈ (Si ₄ O ₁₀)]
三层结构	
叶腊石[Al ₂ (OH) ₂ (Si ₄ O ₁₀)]	滑石[Mg ₃ (OH) ₂ (Si ₄ O ₁₀)]
蒙脱石[Al ₂ (OH) ₂ (Si ₄ O ₁₀)]·xH ₂ O ^(a)	蛭石[Mg ₃ (OH) ₂ (Si ₄ O ₁₀)]·xH ₂ O ^(b)
白云母(云母) [(KAl ₂ (OH) ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)]	金云母(云母) [KMg ₃ (OH) ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)]
珍珠云母(蛭云母) [CaAl ₂ (OH) ₂ (Al ₂ Si ₂ O ₁₀)]	绿帘云母[CaMg ₃ (OH) ₂ (Al ₂ Si ₂ O ₁₀)]
	绿泥石[Mg ₃ Al(OH) ₈ (AlSi ₃ O ₁₀)] ^(c)

注 (a): 八面体的 Al 可部分地被 Mg 所取代, 并吸附阳离子, 还可改变含水量。

(b): 八面体的 Mg 可被 Al 部分取代, 并吸附阳离子, 含水量亦可改变。

(c): 即, 有规律地交替排布似滑石层与似水镁石层。

具有骨架结构的硅酸盐

硅铝酸盐三维网络的结构复杂性, 使我们在此很难作详细的描述。但许多硅铝酸盐矿都是极为重要的, 包括长石(它是地壳上所有矿物中丰度最高的, 构成了地壳的 60%)、沸石(它主要用作分子筛、去污剂、离子交换剂及水软化剂)。还有沸青, 顾名思义, 它通常具有深蓝色。所有这些物质都是由 SiO₄ 单元构成, 其中的每个 O 原子都被二个四面体所共用(正如 SiO₂ 的各种形式), 但高达半数的 Si 原子都已被 Al 取代, 从而需要进一步填加阳离子来维持电荷平衡。

大多数长石在化学上可以属于三元系统 NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈ 的成员, 这示意在图 9.17 中, 图中还示出了各矿物相的名称。应格外注意的是连续的斜长石系列, 它在八面体位置上的 Na^I(102 pm) 被 Ca^{II}(100 pm) 所取代, 同时 Al^{III} 取

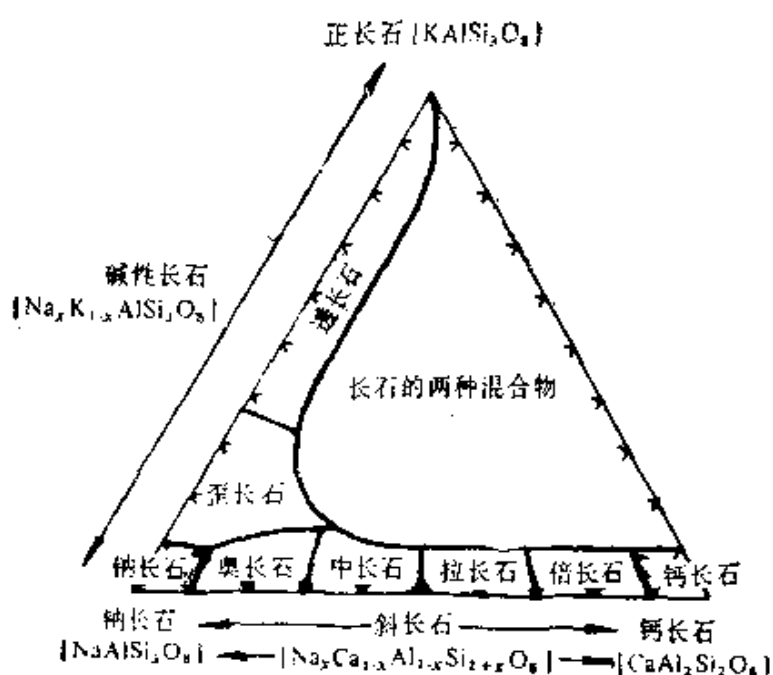
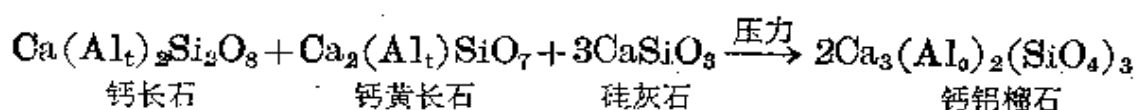
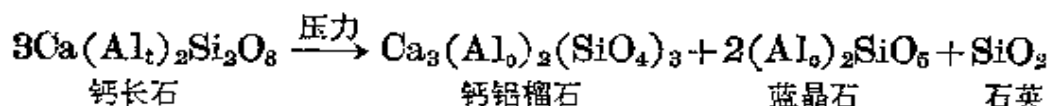
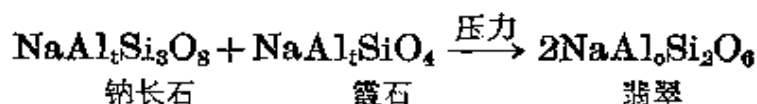
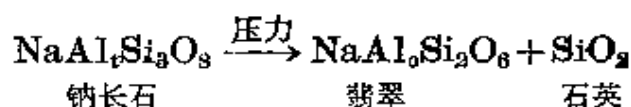


图 9.17 长石的三组分相图
(各相交界处的准确位置取决于形成温度)

代了四面体位置上的 Si^{IV} 以保持电荷平衡。 K^I (138 pm) 的大小与 Ca^{II} 很悬殊，不宜取而代之，因此出现了两相的混和物。然而正长石却与钡长石 $[\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ (Ba^{II} 136 pm) 形成一个连续的固溶体系列。同样，大多数碱金属长石都是非均相的，除非它是从高温(约超过 660°C) 固态溶液迅速冷却，这样晶化才能得到均相的。一般碱金属长石都倾向于分别形成富 K 相和富 Na 相。硅铝酸盐骨架紧密地构成长石，并产生了大量空隙，容纳着不规则配位的大离子 M^I , M^{II} 。在长石中很少存在那些常见于链状或层状硅酸盐结构中的较小阳离子(如 Li^I , Mg^{II} , Fe^{III})，估计这是由于较小的阳离子不能充分填满空隙所致。

在长石的形成过程中，压力是另一个重要的可变因素。在相当高的压力下，Al 的配位数倾向于由 4 变为 6，这同时也影响到

长石晶格的破坏^①。例如，



表明斜长石消失的反应也许可以解释地壳与地幔之间的莫霍洛维奇不连续面：它意味着地壳和地幔具有相同的组成，上层的地壳岩石具有辉长岩相的特点（橄榄石、辉石、斜长岩）、而下层的地幔岩石则是含榴辉石的石榴石、富铝辉石、及石英。然而，并非所有地质化学家都同意这一说法。

沸石具有比长石更敞开的硅酸盐骨架结构，这使得沸石能在它的结构中轻松地吸收、结合水或其它小分子。沸石这名称是1756年矿物学家 A. F. Cronstedt 根据这一矿物在喷灯火焰加热下显出沸腾状而命名的 (*Zeuzelin* 沸腾; *lithos* 石)。沸石结构的特点在于它的通道或互联的孔穴系统，它们可在一个方向上相联，成为纤维状晶体，也可在二、三个方向上相联，形成层状及三维的结构，这比纤维状更为常见。图 9.18(a) 中表示出了由 24 个 {SiO₄} 四面体联成的一个单孔穴结构。图 9.18(b) 表示了如何将 Si 原子位置联接起来，以所形成的六元-八面体截面来体现其结构，从中还能观察到一些其它类型的多面体。^{10, 16} 它们

① 当然，在一些化合物中，八面体配位的 Al 在通常的大气压时是稳定的，如 Al₂O₃、Al(OH)₃ 及尖晶石如 MgAl₂O₄。要将 4-配位的 Si 转变为 6-配位的 Si，需要更高的压力 (§ 9.3.4)。

在三维联结成硅铝酸盐骨架。图 9.18(c) 示出了具有化学式 $[\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})] \cdot 27\text{H}_2\text{O}^{20d}$ 的合成沸石“Linde A”的典型结构。在其它沸石中, 还发现了另外一些孔穴骨架, 例如, 八面沸石理想的化学式为 $[\text{NaCa}_{0.5}(\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 还有菱沸石: $[\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。由于所合成的物质结构不仅有精确规定的孔道、孔穴, 孔隙大小能达到原子标度, 而且具有重现性, 近年来这个领域受到极大的关注。通过适当设计这种分子筛, 可用来选择性地除掉一些物质中所含的水分或其它小分子、将正烷烃与带支链的烷烃分开、制备高度分散的金属催化剂、选择性地促进与分子大小有关的化学反应^{21~23, 23a}。商业上生产沸石, 是令碱金属硅酸盐与铝酸盐的混合硅胶水溶液在 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 时结晶。沸石正越来越多地取代三聚磷酸钠而作去污剂的成分 (§ 12.3.6)。

以硅铝酸盐作骨架的最后一类矿物是沸青, 在其多面体的顶角具有交替的 Si 和 Al 原子, 见图 9.18(a) 及 (b), 另外, 还含有一定浓度的阴离子如 Cl^- , SO_4^{2-} , S_2^{2-} 。这类矿物与更敞开的沸石不同, 它们象长石一样易于失水。例如, 方钠石 $[\text{Na}_8\text{Cl}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})]$ 、黝方石 $[\text{Na}_8(\text{SO}_4)(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})]$ 及沸青 $[\text{Na}_8(\text{S}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})]$ 。如果多余的阴离子都是氯化物的话, 方钠石就是无色的, 如果部分地

^{20d} J. M. Thomas, L. A. Bursill, E. A. Lodge, A. K. Cheetham, and C. A. Fyfe, A reassessment of Zeolite A: Evidence that the structure is rhombohedral with unexpected ordering in the aluminosilicate framework, *JCS Chem. Comm.* 1981, 276~7.

²¹ D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves (Structure, Chemistry, and Uses)*, Wiley, New York, 1974, 771 pp.

²² F. Schwochow and L. Puppe, Zeolites — their synthesis, structure and applications, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 14, 620~8 (1975).

²³ K. Seff, Structural chemistry inside zeolite A, *Acc. Chem. Res.* 9, 121~8 (1976).

^{23a} R. M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London, 1978, 496 pp.

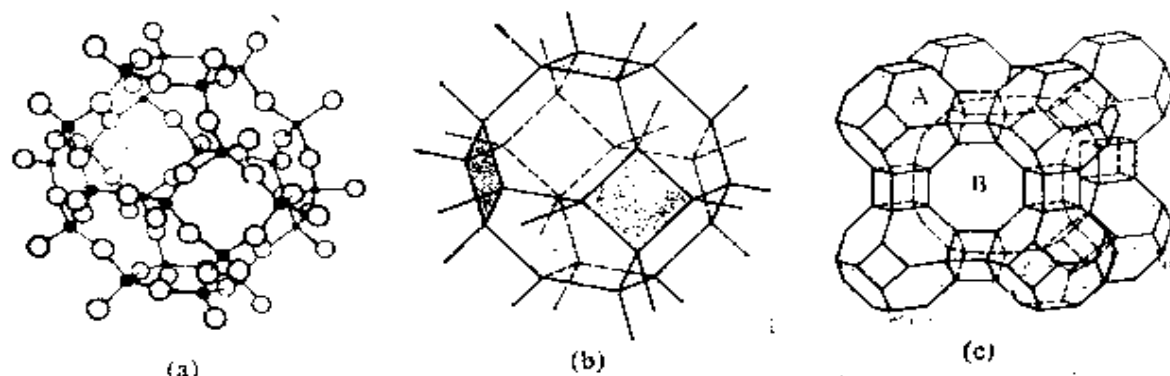


图 9.18 (a) 24 个 $\{\text{SiO}_4\}$ 四面体通过共用顶角而相联, 围成截去顶端的八面体空穴网络 (b) 在 (a) 中的多面体的惯用示意图 (c) 多面体 A 经空间填充排布, 产生更大的空穴 B

被硫化物所取代, 则为亮蓝色的天青石矿, 继续取代, 即成沸青。现在人们生产合成沸青以作重要的蓝色颜料用于油基涂料、瓷制品中, 还作“致蓝”试剂以遮住家用清洗中、制纸、浆糊中的黄迹^①。沸青的色彩是由于硫原子团 S_2^- 及 S_3^- 的存在。随 $\text{S}_3^-/\text{S}_2^-$ 比例的增大, 颜色由绿变蓝。主要存在于沸青红中的粒子可能是 S_4 分子, 当然, 也有 S_3^- , S_2^- 离子^{23b}。

9.3.6 硅的其它无机化合物

我们在这一节里, 将简要地考虑硅与除氢、卤素、氧成键以外的含硅化合物, 特别是与 S, N 成键的硅的化合物。100°C 时 Si 在 S 蒸气中燃烧, 生成 SiS_2 , 这一化合物可在氮气流中升华, 形

注①: 根据 H. Remy 言, 人工生产沸青是由 J. W. von Goethe 在其 Italian Journey (1786~1788) 上首先提出、由 L. Gmelin 在 1828 年实现、而又由 Meissen 瓷器工厂在其后的几年里发展起工业化生产的。沸青可通过将高岭土与硫磺、碳酸钠一起烧制而成, 不同的处理可产生绿、红、紫及深蓝色。这些颜色令人想到由 S, Se, Te 的非水溶剂中得到的带强烈颜色的微粒。

^{23b} R. J. H. Clark and D. G. Cobbald, Characterization of sulfur radical anions in solutions of alkali polysulfides in dimethylformamide and hexamethylphosphoramide, and in the solid state in ultramarine blue, green, and red, *Inorg. Chem.* 17, 316~374 (1978).

成有韧性的、象石棉一样的白色长纤维。它的熔点为 1090°C , 升华温度为 1250°C , 结构为由四面体共用边联成的无限长链(如 W-硅石), 在高温高压下它将转变成共用四面体顶角的方晶石。然而, SiS_2 并不重现出 SiO_2 结构那样的复杂性, 它容易且迅速地水解为 SiO_2 和 H_2S , 在液氨中彻底氨解, 成为亚胺:



Na, Mg, Ag, Fe 的硫化物可将 SiS_2 转化为金属硫代硅酸盐, SiS_2 与乙酸作用生成“硅酸乙脂” $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 及 H_2SO_4 。曾有报道说, SiX_4 与 H_2S 在红热的条件下, 可反应生成硅的挥发性硫代卤化物,

例如, 由 SiCl_4 可产生 $\text{S}(\text{SiCl}_3)_2$, $\text{Cl}_2\text{Si} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{SiCl}_2$ 环及 $(\text{SiSOCl}_2)_4$

环。显然并不存在 $\text{S}=\text{S}$ 键, 但结构上可与含氧的卤化物相比较 (§ 9.3.3)。

最重要的硅氮化物是 Si_3N_4 , 它是在 1300°C 以上的高温条件下, 由元素直接化合成的。较为经济的方法是: 将 SiO_2 与焦炭在高达 1500°C 的 N_2/H_2 气流中加热而形成。由于 Si_3N_4 具有几乎完全的化学惰性, 它甚至在 1000°C 以上时, 依然保持其强度、形状、抗腐蚀、抗磨损性不变, 因此人们对它在工程材料上的应用很感兴趣。 Si_3N_4 的硬度很大(Mohs 9 级), 分解温度很高 (1900°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$), 密度也很大 ($3.185 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 这些都与氮化硅的紧密结构同硅铍石 (Be_2SiO_4) 相类似有关。在室温下 Si_3N_4 还是绝缘体, 电阻率约为 $6.6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外, $\text{Si} + \text{SiO}_2$ 在含 5% N_2 的

① $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 是重要的化工产品, 以 EtOH 与 SiCl_4 作用而大规模地生产(1968 年年产约 1400 吨)。尽管 J. von Ebelman 于 1845 年首次采用了这种制法, 却是由 D. I. Mendeleev 于 1860 年首次正确地说明的。 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 的熔点为 -77°C , 沸点为 168.5°C , 20°C 时的密度为 $0.9346 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。它几乎全部用于控制水解, 形成粘附性或成膜状的二氧化硅, 还是用作荧光灯及电视显像管中荧光剂的不含金属的二氧化硅的来源。部分水解时它用作油漆媒液, 透水石的保护层, 并作含锌防蚀涂料媒液。已知还有许多其它的酯, 但均无商业价值。

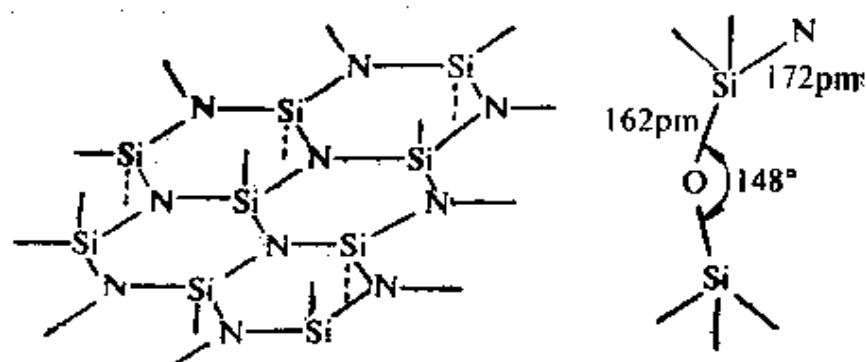
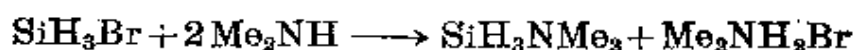
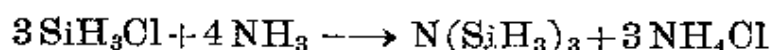


图 9.19 $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$ 中 Si 与 N 的折叠六方形网格示意图

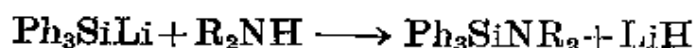
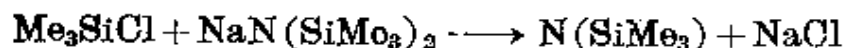
[(a) 通过弯折的 Si—O—Si 键, 半数的硅原子键联到上方相邻的网格上 (b) 同样, 另一半的硅原子键联到下方相邻网格上]

Ar 气流中加热到 1450°C , 将形成一种难溶物 $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$ 。它的结构 (图 9.19) 是由 Si 与 N 原子交替相联成的折叠六元网格构成, 在相似的网格之间由非线性的 Si—O—Si 键联接。因此每个 Si 原子为 4-配位的, 而每个 N 原子为 3-配位的。

将卤代硅烷与 NH_3 , RNH_2 或 R_2NH 的蒸气相、或在二乙醚中反应, 可以很容易地制备出挥发性的甲硅烷基氮化物。例如,



制备取代硅的衍生物也许需要用到锂基或钠基试剂, 例如,



在这些化合物中, N 都是叔胺 N 原子。室温下, 只有不含 SiH—NH 基团的物质能稳定存在。在这一限制以外, 目前已经制出大量类似化合物, 包括环状物及类聚物。如 [环- $\{\text{Me}_2\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2\}$] 及 [环- $(\text{Me}_2\text{SiNH})_4$]。N 原子的立体化学常是平面或接近平面型

的,这引起了人们极大的兴趣²⁴。由于N上的“未成键”电子对与

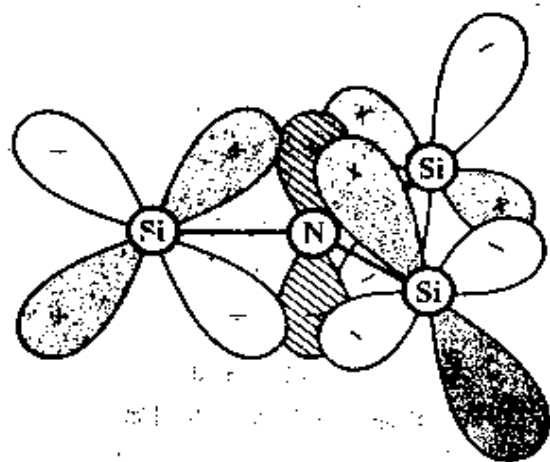


图 9.20 在平面 $\{NSi_3\}$ 化合物如 $N(SiH_3)_3$ 中,N上的 p_x 轨道与3个Si原子上的 d_{xz} 轨道之间的关系示意图

Si上的“空” d_{xz} 轨道的 p_x-d_{xz} 相互作用,致使 $N(SiH_3)_3$ 中N原子呈现平面型,见示意图9.20①。含有这种三甲硅烷氮的配体比叔胺类似物要弱得多。如果以一、二个 CH_3 取代 SiH_3 基,则施电子能力会重新增强。例如, $N(SiH_3)_3$ 与 BH_3 即使在低温下也不形成加合物, $MeN(SiH_3)_2$

则可与 BH_3 在 $-80^\circ C$ 条件下形成1:1的加合物,但温热则分解; $Me_2N(SiH_3)$ 也可与 BH_3 成1:1的加合物,而在室温下分解为 Me_2NBH_2 和 SiH_4 (参见§6.4.4 Me_3NBH_3 的稳定性)。

9.3.7 有机硅化合物及硅氧烷²

人们已经合成出成千上万种有机硅化合物,在过去的30年间,硅油、合成橡胶、树脂已经成为重要的工业产品。许多有机硅化合物具有相当高的热稳定性和化学惰性。例如,四苯基硅 $SiPh_4$ 可在空气中于其沸点 $428^\circ C$ 时蒸馏出来,同法, Ph_3SiCl 沸点 $378^\circ C$, Ph_2SiCl_2 沸点 $305^\circ C$,均可蒸馏。这些化合物以及许多类似的化合物,反映了Si—C键的强度很大,可以与C—C键相比(表9.5)。进一步的例证是 SiO ,这一化合物的性质与金刚石极为相似。然而,由于硅除了能与象F, Cl那样的电子给予体作用

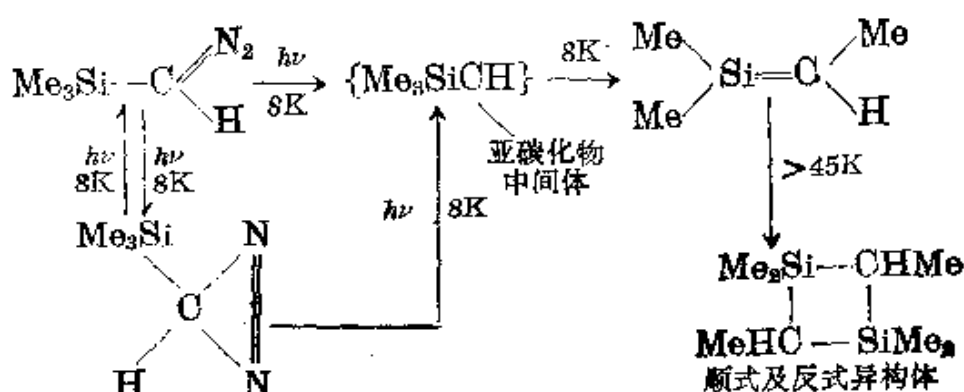
²⁴ E. A. V. Ebsworth, *Volatile Silicon Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1962, 179 pp.

① H_3SiNCO 与 H_3SiNCS 的线型结构也曾有以 $N=S p_x-d_{xz}$ 键合来说明的。

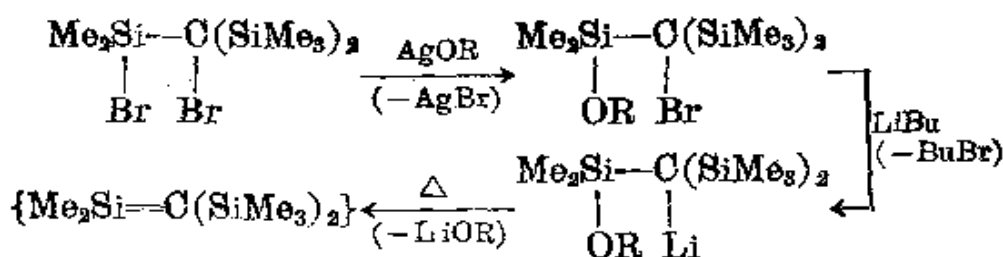
以外,不容易耦合连接,因此对于人们想再现有机化学那般巨大领域的努力,从一开始就成为了障碍。这一点可部分地通过其与烃类相比较, Si—Si 键较弱,发展为聚硅烷受到了限制而获得解释。Si 的另一个限制因素及特点是:它难以形成含有象 Si=Si, Si=C, Si=N, Si=O 等双键的稳定化合物。因此,尽管在 1901 年 F. S. Kipping 命名了“硅氧烷”一词,以示分子式 Ph_3SiO 与二苯甲酮 Ph_2CO 的相似性,他却强调两者之间并没有化学上的相似性, Ph_3SiO 是一种聚合物²⁵。目前已认识到硅氧烷巨大的热稳定性和化学惰性来自 Si—C 键和 Si—O—Si 键的强度。然而,不顾 G. Urry 的警告 (§ 9.1),人们又重提出了有机硅化学课题,试图制备出不饱和化合物,特别是具有 Si=O 双键的那些化合物。1976 年这些努力终于获得了成功。两个小组的化学家分别独立地在低温容器中,分离、鉴别出了 1, 1, 2-三甲基硅碳烯 $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHMe}$ ²⁶。在温度为 8 K 的充满 Ar 气的容器中,对三甲硅烷基双氮甲烷进行辐照,建立起与其互为同分异构体的光平衡(见下页图)。这两种化合物都可在失去 N_2 后借助中间产物亚碳化物而生成预期产物 $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHMe}$ 。它通过一些光谱技术及在 45 K 以上聚合生成相应的二硅环丁烷的顺反异构体来鉴别。自 1966 年以来,已知可以通过加热、光解、甚至化学方法,产生含 Si=O 键的瞬时反应粒

²⁵ F. S. Kipping and L. L. Loyd, Organic derivatives of silicon. Triphenylsilicic acid and alkoxysilicon chlorides, *J. Chem. Soc. (Transactions)* **79**, 449~59 (1901).

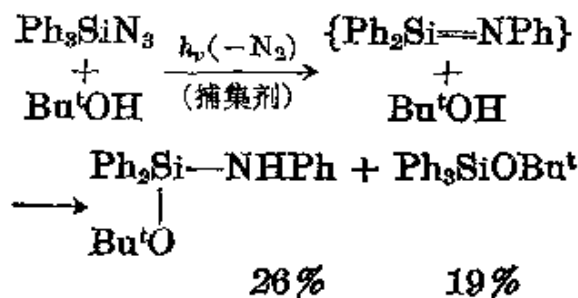
²⁶ O. L. Chapman, C.-C. Chang, J. Kole, M. E. Jung, J. A. Lowe, T. J. Barton, and M. L. Tume, 1, 1, 2-Trimethylsilaethylene, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7844~6 (1976). M. R. Chedekel, M. Skoglund, R. L. Kreeger, and H. Shechter, Solid state chemistry-discrete trimethylsilylmethylene, *ibid.*, 7846~8 (1976). T. J. Barton and G. T. Burns, Silabenzene *ibid.* **100**, 5246 (1978). C. L. Kreil, O. L. Chapman, G. T. Burns, and T. J. Barton, Silatoluene, *ibid.* **102**, 841~2 (1980).



子:²⁷例如,



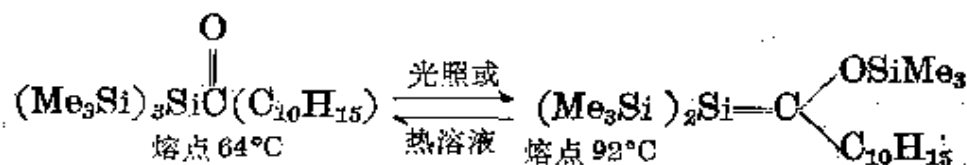
气态产物可由质谱检测,但它们会迅速地二聚为二硅环丁烷,或经 Diels-Alder 反应,或在有适宜的试剂时发生其它的环加成反应。类似的方法也可用于产生 $\text{Si}=\text{N}$ 作为反应的瞬时中间体。例如,一些脂基-、芳基-甲硅烷基叠氮化物在光解作用下:²⁸



²⁷ L. E. Gusel'nikov, N. Nametkin, and V. M. Vdovin, Unstable silicon analogs of unsaturated compounds, *Acc. Chem. Res.* **8**, 18~25 (1975). N. Wiberg and G. Preiner, Synthesis and reactions of $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **16**, 329~39 (1977).

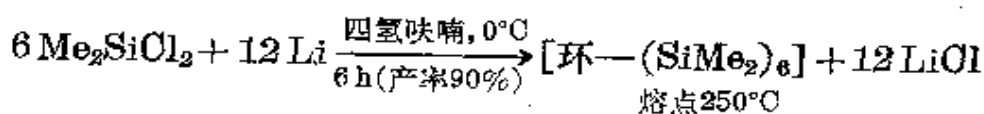
²⁸ D. R. Parker and L. H. Sommer, Photolysis of silyl azides. Generation and reactions of silicon-nitrogen ($p_\pi-p_\pi$) doubly bonded intermediates $\{\text{R}_2\text{Si}=\text{NR}\}$, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 618~20 (1976). See also N. Wiberg and G. Preiner, Preparation and reactions of dimethyl(trimethylsilylimino)silane, $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$, *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)* **17**, 362~3 (1978).

最终, 人们经过多年的设想、努力, 于 1981 年制出了含 Si—C 键的稳定化合物^{28a}。A. G. Brook 及其小组制得熔点为 92°C 的淡黄色针状晶体 2-金刚烷基-2-三甲硅氧基-1-1-双(三甲硅烷基)-1-硅碳烯。



固态的硅碳烯在室温下不接触空气或其它试剂时, 都是稳定的, 但在溶液中缓慢地(几天)转化为起始物异构脂酰硅烷。这结果可与双硅烯 $\text{Ar}_2\text{Si}=\text{SiAr}_2$ 相比较 (§ 9.2.3)。

合成稳定的同环聚硅烷衍生物已经频频获得成功²⁹。最近由很容易得到的原料一步合成高产率的六元硅环, 更是一次戏剧性的进展³⁰。



在一个硬质碳氧化物玻璃器皿中, 温度 77 K 时, 或在充 Ar 气容器中温度 10 K 下, 对 [环-(SiMe₂)₆] 进行光解作用, 就产生已知的 (SiMe₂)₆ 与一种新的亮黄色物质二甲硅烯 SiMe₂, 这一物质即使处在这样的条件下也不一定是稳定存在的^{30a}。

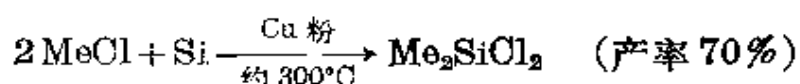
^{28a} A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, and R. K. Kallury, A solid silaethene: isolation and characterization, *JCS Chem. Comm.* 1981, 191~2.

²⁹ A. L. Reingold(ed.) *Homoatomic Rings, Chains, and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1977. 615 pp. A. Symposium Proceedings containing three chapters on polysilanes.

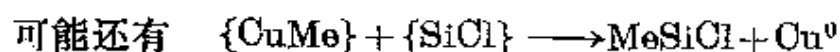
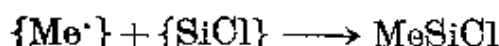
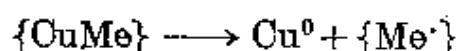
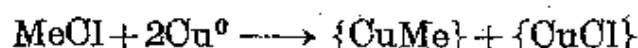
³⁰ M. Laguerre, J. Dunogues, and R. Calas, One-step synthesis of dodecamethyleyclohexasilane, *JCS Chem. Comm.* 1978. 272.

^{30a} T. J. Drahnak, J. Michl, and R. West, Dimethylsilylene, SiMe₂, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 5427~8(1979).

形成 Si—C 键一般有三种方法。在实验室中小规模制备时,最便利的方法是: SiCl_4 与锂的有机化合物、格林纳 (Grignard) 试剂、或有机铝试剂反应^①。第二种对人们有吸引力的方法是,对烯烃进行硅氢化,即将 Si—H 在 C=C 双键上催化加成。这方法除了极困难的甲基硅烷、苯基硅烷以外,可广泛适用。工业上,是采用 RX 或 ArX 在含质量 10% 金属铜的催化下,与 Si 的流态化床直接反应来制取有机硅烷(参见 Ga, Sn, Pb 有机化合物的直接制备 § 10.3.7)。1945 年 E. G. Rochow 获得了这种方法的专利权,保证了现已发展起来的硅氧烷工业的商业可行性^{30b}。



其副产物为 MeSiCl_3 (12%), Me_3SiCl (5%) 及各占 1~2% 的 SiCl_4 , SiMe_4 , MeSiHCl_2 。通过改变反应条件或添加 HCl (这会使 MeSiHCl_2 增多,而 Me_2SiCl_2 急剧减少),可以改变反应的相对产率。总反应是放热的,流态化床 Si 上的热必须除去。有人认为 Cu 的作用是形成反应的中间产物 $\{\text{CuMe}\}$ 及 $\{\text{CuCl}\}$:

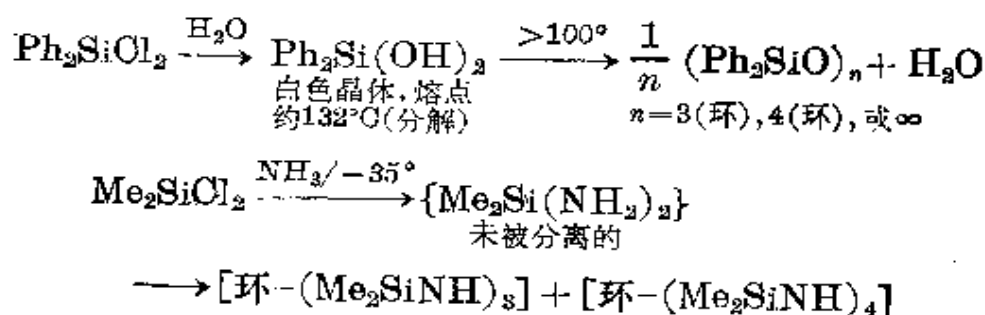


① 最近人们改用硅烷阴离子,它可以很容易地在二甲氧基乙烷或类似的溶剂中被 KH 断开 Si—H 键或 Si—Si 键而制备。如 $\text{Et}_3\text{SiH} \longrightarrow \text{Et}_3\text{SiK}$, $\text{Ph}_3\text{SiH} \longrightarrow \text{Ph}_3\text{SiK}$, $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3 \longrightarrow \text{Me}_3\text{SiK} + \text{Me}_3\text{SiH}$ 。与碱金属卤化物、苯基卤化物或 α -烯酮的反应,就产生相应的四有机硅烷,产率为 70~75%。同样, Et_3SiK 与 Me_3SiCl 产生 $\text{Et}_3\text{Si—SiMe}_3$ (75%), Me_3SiK 与 Ph_3GeBr 产生 $\text{Me}_3\text{Si—GePh}_3$ (80%)。见 J. P. Corriu and O. Guerin, *JCS Chem. Comm.* 1980, 168~9。

^{30b} M. G. Volonkov, V. P. Mileshevich, and Yu. A. Yuzhelevskii, *The Siloxane Bond*, Consultants Bureau, New York, 1978, 493 pp. A massive compendium on the physical and chemical properties of compounds with the Si—O bond; over 3400 references, including patents, up to mid-1974.

已知甲基自由基 $\text{Me}\cdot$ 本身并不直接与 Si 反应。如果需要纯的产物,则必须仔细地分馏,因为它们的沸点都很相近: Me_3SiCl 57.7°C , Me_2SiCl_2 69.6°C , MeSiCl_3 66.4°C 。氯乙基硅烷或氯苯基硅烷的混合物(或它们的溴代相似物)可以同法制备。这些化合物都是挥发性的可流动液体(Ph_3SiCl 除外,它的熔点为 89°C , 沸点为 378°C)。

通过采用有机化学的标准技术,已经制备出大量衍生物²。有机硅烷比其碳的相似物倾向于具有大得多的活性,这特别表现在其水解、氨解、醇解时。通常还随之进行进一步的缩合,成为环状齐聚物或链状齐聚物。例如,

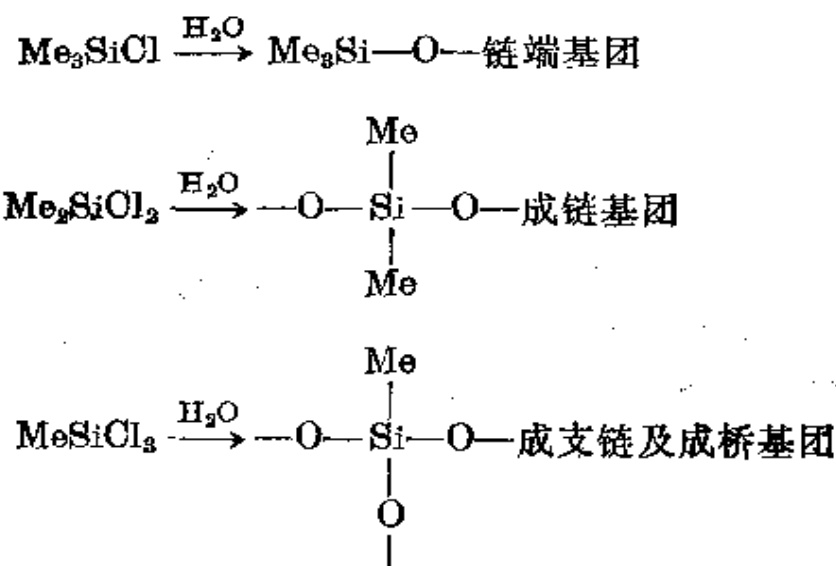


鉴于经济上及技术上的原因,这样的聚合物在商业生产中几乎完全限于甲基衍生物(还有较少量的苯基衍生物)。人们对各种甲基氯代硅烷进行了很多研究。 Me_3SiCl 水解产生挥发性液体三甲基硅烷醇,其沸点为 99°C ,它具有比相应的 Bu^tOH 更强的酸性,在与 NaOH ($12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 溶液作用时,可转化为钠盐。 Me_3SiCl 在缩合时产生沸点为 100.8°C 的六甲基双硅氧烷:

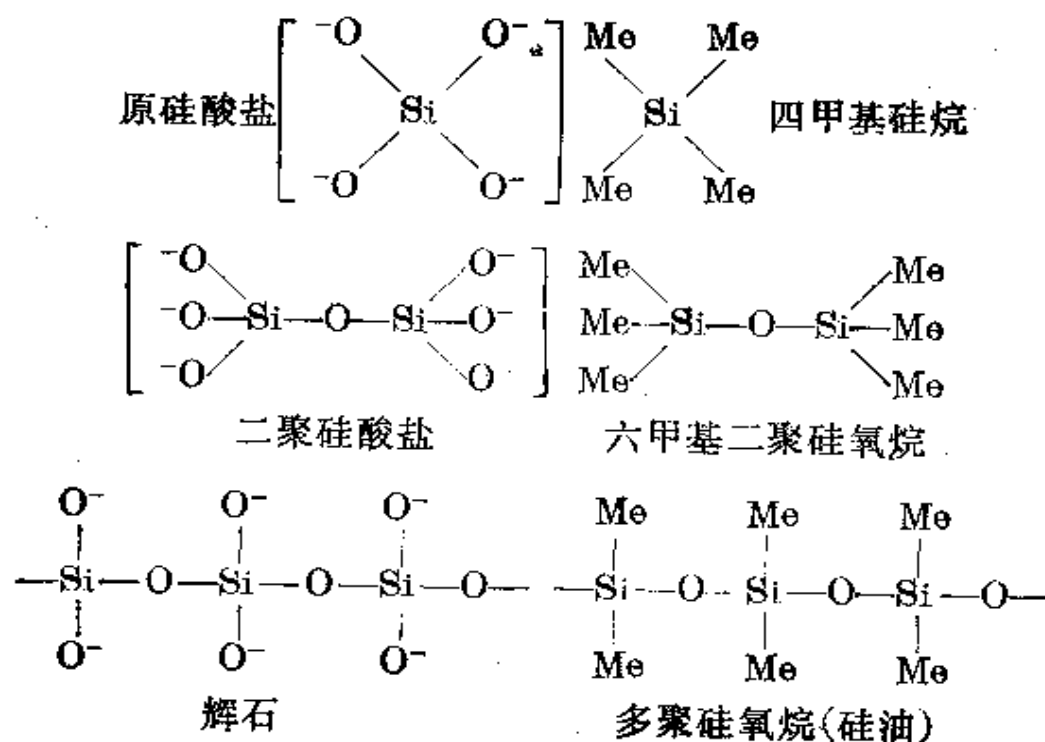


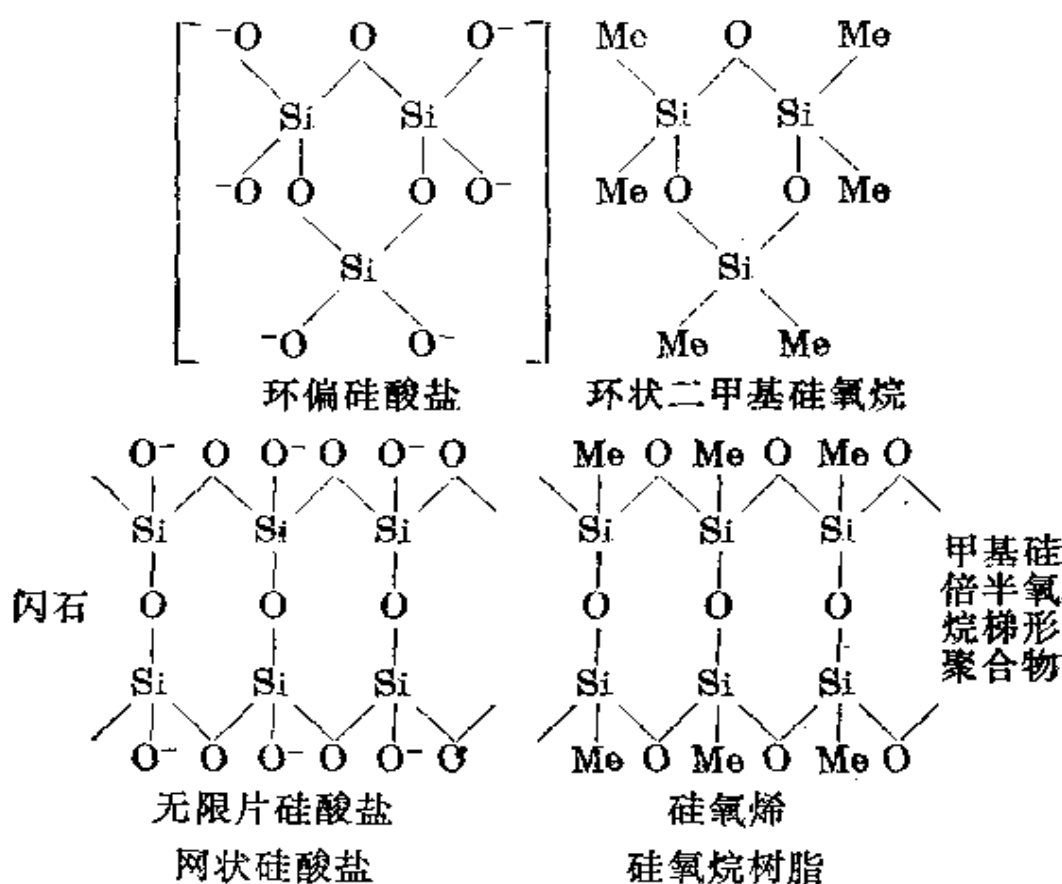
通常, Me_2SiCl_2 水解生成高聚物,但在仔细控制的条件下可生成环状二甲基硅氧烷 $[(\text{Me}_2\text{SiO})_n]$ ($n=3, 4, 5, 6$)。 Me_2SiCl_2 还可以水解产生链状硅氧烷,这需要不同量的 Me_3SiCl 作为“断链”基团,即 $[\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_x\text{SiMe}_3]$ ($x=0, 1, 2, 3, 4$) 等。交联是在

Me_3SiCl_3 的存在下经水解、缩合作用达到的, 因为它在聚合作用所需的两个 $\text{Si}-\text{O}$ 基之外, 又产生了第三个:



这与硅酸盐矿一起比较地看, 是很有启发性的。在这两类化合物之间存在一一对应的关系, 硅氧烷中的甲基被硅酸盐中形式上的等电子 O^- 所取代:





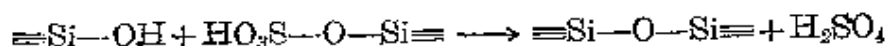
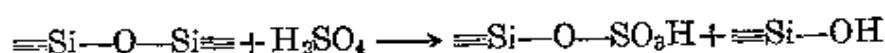
这提醒了我们 Si—O—Si 链基本的共价特性。但尤其对高聚物而言，这相似性并不意味着在结构细节上完全相同。在下面的专栏中，将对硅氧烷的技术等方面作一总结。

硅氧烷聚合物^{2,31}

硅氧烷的热稳定性及氧化稳定性很高，对高温、低温的耐受力很强，防水性好，介电性能优良，具有需要的抗粘性质和防泡沫性质，化学上稳定，能长时间抗紫外辐射及耐老化，在生理上完全惰性，可制成液态(油)、脂、乳液、弹性材料(橡胶)以及树脂。

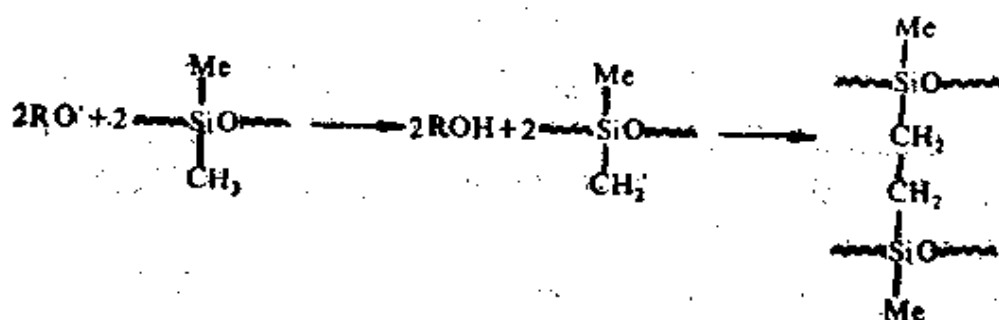
硅油是用比例合适的 $[O(SiMe_3)_2]$ 和 $[环-(Me_2SiO)_4]$ 及少量 100% H_2SO_4 摇混而成。通过反复断裂 Si—O 键以形成 HSO_4 酯，再将酯水解成新的 Si—O 键，继而使硅氧烷链随机地混乱分布：

³¹ C. A. Pearce, *Silicon Chemistry and Applications*, Chemical Society Monograph for Teachers. No. 20, 1972, 74 pp.

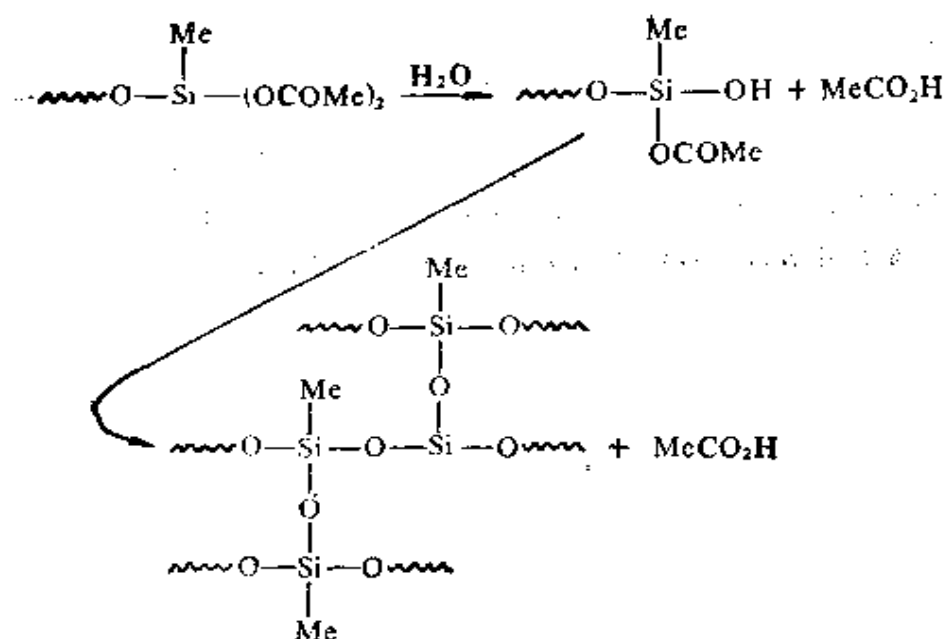


所产生的聚合物的分子量，仅仅取决于最初的链端基团 ($\text{Me}_3\text{SiO}-$ 及 $\text{Me}_3\text{Si}-$) 与成链基团 ($-\text{Me}_2\text{SiO}-$) 组成物的比例。室温下它的粘性典型地比水大 50~300,000 倍，随温度变化不大。硅油可用作绝缘介质、液压油、用于液体喷雾中的可压缩流体。纯甲基硅油在轻负载下是很好的润滑剂，但不能用于重负载的钢齿轮及轴，因为其不含极性成片基团，在高压下非常容易渗出。若引入一些苯基，则会有所改善，如果用 Li 皂加稠甲基苯基硅油，可得到令人满意的酯类。其它的用途还有：加热浴中用的传热介质、汽车抛光剂的组分、有色染料清洗剂、唇膏及其它化妆品成分。由于硅油具有较低的表面张力，因而大量用于纺织品染色中的防泡沫剂、发酵、废水处理，它们耗用硅油的 $10^{-2} \sim 10^{-3}\%$ 。同样，由于硅油完全没有毒性，还用于食物油中、水果榨汁中、及土豆片生产中的防泡沫剂。

硅氧烷弹性材料（橡胶）是分子量高达 $5 \times 10^5 \sim 10^7$ 的强化了了的线性二甲基聚硅氧烷。通常用烟雾二氧化硅作增强剂，没有它，粘性胶质就没有用。聚合过程可采用酸催化，但用 KOH 可使所生成的橡胶具有优异的物理性质。两种情况下都需非常仔细，以避免提早出现断链基团 $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-]$ 或产生交联基团 $[\text{MeSi}(\text{O})_2]$ 。强化硅橡胶组分可用 1~3% 的过氧化苯甲酰或类似试剂交联氧化，即“硫化”。将混合物在温度 150°C 下加热 10 min，同时进行加压或铸造，再在温度 250°C 下凝固 1~2h。

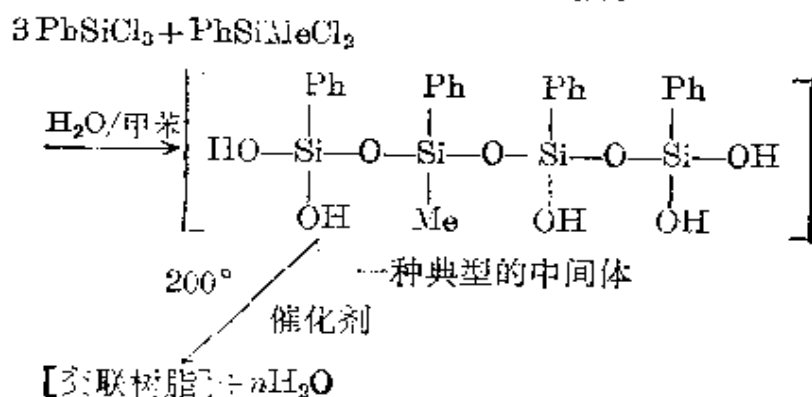


另外，通过在预先引入链的 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基团上有控制地以小量的 $\text{Si}-\text{H}$ 基团加成，可使反应过程在室温或稍高的温度下更好地完成。再者，交联的硅橡胶上含有乙酰氧基，在暴露于湿气中容易发生作用；



这样的橡胶一般每隔 100~1000 个 Si 原子就有一个交叉支链, 与任何其它的合成橡胶或天然橡胶相比, 上至 250°C, 下至 -100°C, 在保持其稳定性、韧性、弹性和强度上, 都是无敌的。这种橡胶用作海底电缆的绝缘层、静态及旋转时的密封、密封垫、带子、滚子、隔膜、工业密封胶及粘合剂、电绝缘带、插头及插座联接体、氧气面罩、医用管、太空服、心脏阀的插管等, 还多用于制造精确的模子及为假牙, 镶嵌物制出迅速、准确、韧性的模型型腔。

苯基取代的二氯硅烷、三氯硅烷在甲苯中水解, 即得到硅树脂。苯基加强了树脂的热稳定性、韧性及成型性能。水解混合物经水洗除去 HCl, 然后部分聚合或“稠合”, 小心控制使树脂仍为可溶的, 正常应用一般都用这种形式的树脂。之后, 在重金属或季铵催化剂的作用下, 通过加热到 200°C, 最终交联成一个三维硅氧烷网络, 使硅醇基团缩聚。例如,



硅树脂用作机电设备的绝缘物质，在电子元件中作印刷线路板薄层，还用作对电阻、集成电路等元件的密封。与电无关的应用有：高温涂料、家用炊具上常用的树脂活动罩、以及工业上的轮胎模型。回首往昔，在工业上很少用到硅氧烷，40年代世界产量仅为几吨，而今激增到1969年的10万多吨、1978年的28万吨，这些数字给人以深刻的印象。大约一半硅氧烷产自美国，其中62%为液态硅氧烷、25%为合成橡胶、13%为树脂。

第 10 章

锗、锡及铅

10.1 导 论

1864 年 J. A. R. Newlands 预言锗为硅和锡之间所缺少的那个三价基元素, D. I. Mendeleev 于 1871 年详细地说明了“类硅”所将具有的性质(表 2.1)。1886 年 C. A. Winkler 在分析一种少见的硫银锗矿 Ag_8GeS_8 时发现了这种元素¹, 并荣耀地以其国家德国的名字命名①。相比而言, 锡和铅是人类最早知道的两种金属, 都在早期的旧约书中被提到过。在古埃及, 用铅来给陶瓷上釉(7000~5000BC), 巴比伦的空中花园是采用铅片作地板以保持其湿度的, 罗马人广泛采用铅作水管及其它管件系统, 在四个世纪的时间里, 共提炼出 600~800 万吨铅, 年产量最高达 6 万吨。尽管锡的使用也同样不少, 但规模较小些, 年代则追溯到公元前 3500~3200 年。在 Ur (亚洲伊拉克南部古城) 发现了含 Sn 10~15% 的 Cu-Sn 合金制成的青铜武器及工具, Pliny 描述了人们在

¹ M. E. Weeks. *Discovery of the Elements*, 6th edn., Journal of Chemical Education Publ. 1956. 910pp. Germanium, pp. 683~93; Tin and lead, pp. 41~47.

① 在对 Ge 的性质的预言与观察之间令人惊异的一致性, 使得后来的作者们忽略了这样一个事实: Winkler 以为他所发现的元素是一种象 As 和 Sb 一样的类金属, 他把 Ge 鉴别为 Mendeleev 所错误地预言的“类锑”, 处于 Sb 与 Bi 之间, 而 Mendeleev 本人则认为它是“类锡”, 这也是他错误地预言的处于 Cd 和 Hg 之间所缺元素。H. T. von Richter 认为它是“类硅”, Lothar Meyer 也持同样观点, 最后证明这是正确的。这体现了仅 90 年前化学家们的工作遇到的巨大困难, 且还是早于 Moseley 与 Bohr 提出的理论 30 年。

公元 79 年用 Sn 和 Pb 的合金作焊料。

锗和锡就象碳和硅一样,是无毒的。而铅,则已经判明是重金属毒物^{2, 2a, 2b}。铅可与酶中的含氧基团络合,从而影响血液合成过程以及卟啉代谢过程中的所有步骤。它还可抑制乙酰胆碱-酯酶、磷酸酯酶、ATP 酶、碳酸酐酶等,并可能通过改变核糖核酸迁移而抑制蛋白质的合成。除了与 O 络合之外(这一点与 Tl^I , Ba^{II} , Ln^{III} 相似), Pb^{II} 特别是通过与蛋白质中的胱氨酸残余物作用,还抑制 SH 酶(虽不象 Cd^{II} , Hg^{II} 那样强烈)。Pb 中毒的典型症状有:胆病、贫血、头疼、痉挛、慢性肾结石肾炎、脑损伤、中枢神经系统错乱;对 Pb 中毒症的治疗方法是:采用强螯合剂如 EDTA $\{ -CH_2N(CH_2CO_2H)_2 \}_2$ 或 BAL 即 $HSCH_2CH(SH)CH_2OH$ 对 Pb 进行络合和多价螯合。

10.2 锗、锡、铅的元素

10.2.1 地球上的丰度及分布

Ge 和 Sn 与其它一些 1~2 ppm 范围的元素在元素丰度序列中大致处于中间位置:

元 素	Br	U	Sn	Eu	Be	As	Ta	Ge	Ho	Mo	W	Tb
ppm	2.5	2.3	2.1	2.1	2	1.8	1.7	1.5	1.4	1.2	1.2	1.2
顺 序	46	47	48	=48	50	51	52	53	54	55	=55	=55

锗矿极其稀少(与其相邻的 Ga 一样),但却以痕量的形式广泛分

² J. J. Chisholm, Lead poisoning. *Scientific American* **224**, 15~23(1971). Reprinted as Chap. 36 in *Chemistry in the Environment*, Readings from *Scientific American*, pp. 335~43, W. H. Freeman, San Francisco, 1973.

^{2a} D. Turner, Lead in petrol. Part 2. Environmental health, *Chem. Br.*, **15**, 312~14(1980); see also Part 1, preceding paper, pp. 308~10.

^{2b} R. M. Harrison and D. P. H. Laxen, *Lead Pollution*, Chapman and Hall, London, 1981, 175 pp.

布。过去一般是从煤灰中收集 Ge, 现在则多是从冶炼锌矿过程里的烟道灰中收集。

锡主要存在于锡石 SnO_2 中, 自古以来 Sn 的唯一重要来源就是锡石。Julius Caesar 时代就记载英国产 Sn, 直到本世纪以前, 英国的康瓦尔郡 (Cornwall) 一直是欧洲所需 Sn 的主要来源 (1400~1550 年间波西米亚 (Bohemia) 提供 Sn 略有超过除外)。现在 (1977 年) 的 Sn 主要生产国有: 马来西亚 (25%)、苏联 (14%)、波利维亚 (14%)、印度尼西亚 (10%)、泰国 (10%)、中国 (9%), 世界年产量约为 21 万吨。锡的主要消费国是美国, 因其国内开采量不足 200 吨, 几乎全部靠进口。

到目前为止 Pb 的丰度 (13 ppm) 是重元素中最高的, 与其丰度接近的只有铊 Tl (8.1 ppm) 和铀 U (2.3 ppm)。铅的高丰度与这样一个事实有关: 四种天然铅同位素有三种为 (206, 207, 208) 天然放射系列的最终稳定产物, 只有 ^{204}Pb (1.4%) 不是由放射系列产生的。按其来源的不同, Pb 的同位素组成不同, 可说明其原子量的可变化性, 及引用原子量时精确性的限度。最重要的 Pb 矿是又重又黑的方铅矿 PbS , 其它还有: 硫酸铅矿 (PbSO_4)、白铅矿 (PbCO_3)、磷氯铅矿 ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$)、以及砷铅矿 ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$)。已知还有另外 25 种铅矿³, 但没有重要经济价值, 它们都含有 Pb^{II} , 不象锡矿那样总是 Sn^{IV} 化合物。铅矿的分布很广, 有 50 多个国家在从事商业性开采。1977 年世界铅产量达 350 万吨, 其中一半以上来自四个主要生产国: 美国 (16%)、苏联 (15%)、澳大利亚 (13%)、加拿大 (9%)。

³ D. Greninger, V. Kollonitsch, C. H. Kline, L. G. Willemsens, and J. F. Cole, *Lead Chemicals*, International Lead Zinc Research Organization, Inc., New York, 1976, 343 pp. This is the most up to date and comprehensive compilation of data on lead and its compounds. See also J. O. Nriagu (ed.), *The Biogeochemistry of Lead in the Environment. Part A. Ecological Cycles*, Elsevier/North-Holland, Amsterdam, 1978, 422 pp.

10.2.2 锗、锡、铅的生产及用途

从烟道灰中把 Ge 提炼出来极为复杂,一是由于 Ge 的含量很低,二是由于 Ge 与要分离的 Zn 具有相似的两性性质⁴。用 H_2SO_4 浸洗烟道灰,然后加入 NaOH 溶液,使得 pH 值约为 5,两种元素共沉淀,Ge 的含量为 2% 到 10%^①。将这浓缩物与 HCl/Cl_2 一起加热,赶出沸点为 83.1°C 的 GeCl_4 (参考: ZnCl_2 的沸点为 756°C),经过对 GeCl_4 进一步分馏后,再使之水解,即得纯 GeO_2 。它在约 530°C 时可被 H_2 缓慢还原为单质,最后经区域熔炼,成为半导体级纯 Ge。1977 年世界 Ge 产量为 9 万公斤 (90 吨)。Ge 的最大用途是用在晶体管技术中,事实上晶体管效应就是在这一元素上发现的 (§ 9.2.3)。目前 Ge 在这方面的用途正在减少,而越来越多地用于光学镜片上:由于 Ge 对红外光是透明的,因此人们用它来制做红外窗口、棱镜、透镜等。锗酸镁是一种很有用的荧光物质。锗还有其它一些小规模的应用,如用在特种合金、应变仪、超导体中。尽管在过去的 30 年间,Ge 从一个实验室中的珍品,激增到具有一般商业生产的规模,Ge 及其化合物依然是比较贵的。在 1977 年,区域熔炼的 Ge 每公斤报价为 316 美元, GeO_2 每公斤 177 美元。

SnO_2 易被燃烧着的煤还原,这一点道出在古代人们就已经知道 Sn 及其合金的原因。当代技术是采用反射炉在 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ 条件下还原 SnO_2 ⁵。这一过程存在的主要化学问题是:矿石中含

⁴ *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical Technology* 3rd edn. 11, 791~802 (1980), Germanium and germanium compounds.

① GeO_2 在 pH 值为 2.4 时开始沉淀,在 pH 值为 3 时沉淀 90%, pH 值为 5 时沉淀 98%。 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 在 pH 值为 4 时开始沉淀,在 pH 值为 5.5 时沉淀完全。

⁵ *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 2nd edn. 20, 273~304 (1969), Tin and tin alloys; 304~27, Tin compounds.

有 Fe, 使得冶炼产物很硬, 且具有一些不受欢迎的性质。参见 § 8.6 所示的 Ellingham 图形, SnO_2 的 $-\Delta G$ 与 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 $-\Delta G$ 非常接近, 而且仅比 FeO 还原为 Fe ($1000\sim 1200^\circ\text{C}$) 的 $-\Delta G$ 高 $80\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此还原锡石/氧化铁矿时, 为避免大量产生出 Fe 来, 反应要在适当高的氧压条件下进行。这需经历两个步骤来达到: 对最初用 C 还原得到的熔融态不纯的 Sn, 进行剧烈搅拌, 使之与大气中的 O_2 接触而令 Fe 氧化。这一步可有效地通过用绿树长坯进行“插树”来做到, 或者也可以用蒸气、压缩空气来做到。锡的售价是通过国际锡协会调整的, 由于供需间的不平衡, 1972 年锡价每吨 4000 美元, 到 1978 年剧增为每吨超过 1.1 万美元 (即每公斤 11 美元), 从那以后达到了相对稳定。下面对金属锡及其合金的诸多用途作一专题介绍。

金属锡及其合金的用途

Sn 由于低强度和成本高, 极少单独使用, 而是用作覆盖层及合金, 还多用于家用产品及其它技术上。40% 的锡用作锡镀层——在钢片表面覆盖一层无毒、耐腐蚀的表层。钢片既可直接浸入熔融 Sn 中而获得镀层, 也可采用更精细、易受控制的办法: 电镀。Sn 镀层一般 $0.4\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 厚。除了大量地用于食品包装外, Sn 片越来越多地用于啤酒及其它饮料包装。在美国, 每年售出的 400 亿罐饮料中, 就有 270 亿罐是 Sn 箔的, 其余的为 Al 箔。平均每人年消费 190 罐, 这是一个惊人的数字。英国 1977 年公布的数字较为和缓些: 饮料用包装为 30 亿罐, 平均每人 55 罐, 外加有 60 亿罐食品。

锡的主要合金以及美国用于生产这些合金的 Sn 占总产量的比例为:
焊料 (24%): Sn/Pb 合金, 典型的合金含 Sn 质量为 33%, 但 Sn 的含量可以视需要而在 $2\sim 63\%$ 范围内变动, 而且为了提高易熔性, 有时还加些 Cd, Ga, Zn 或 Bi。

青铜 (15%): Cu/Sn 合金, 为了有助于铸造并使之具有优良的弹性及抗变形, 通常还加入一些 P 或 Zn。造枪支用的金属为: 约 85% Cu, 5% Sn, 5% Zn, 5% Pb。造钱币用的金属及黄铜也常含少量的 Sn。世界青铜

年产量达 50 万吨。

巴氏合金(5%): (1839 年 I. Babbitt 研制出这种可承受重负载的金属)。

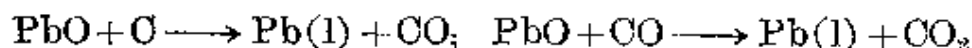
主要的两种组成有: 80~90% Sn, 0~5% Pb, 5% Cu; 以及 75% Pb, 12% Sn, 13% Sb, 0~1% Cu。它们具有硬化合物嵌在软基质中的特性, 主要用于铁路货车及内燃机车等。

白镴(3%): 组成为 90~95% Sn, 1~8% Sb, 0.5~3% Cu。是一种可以铸造、弯折、拉长或制成各种形状的装饰性的耐用合金, 大量用于制做咖啡具、茶具、盘、碟、壶、罐、烛台、碗及奖品。类似的一种含 90~95% Sn 和 Pb 及其它元素的合金价格很昂贵, 由于音质很好而用来制做管风琴。例如, 在伦敦的皇家阿拉伯纪念堂的管风琴内有 1 万根管, 约含 150 吨 Sn。

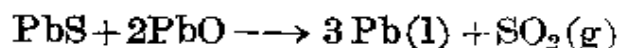
铅字金属(0.5%): Pb/Sb/Sn 合金, 在这些铅基合金中, Sb 与 Sn 的质量比大约是 2:1。随着 Sb 和 Sn 含量的增加, 合金的硬度与耐久力也增加。例如, 行型活字含 Sn5%, 其 Brinell 硬度 BH 为 21, 印刷铅板含 Sn7%, 其 BH 为 23, 排铸机铅字含 Sn8%, 其 BH 为 25, 铸件含 Sn 12%, 其 BH 为 32。

Sn 及其合金的其它一些用途有: 作为制备浮玻璃时的熔融金属浴, 在超导磁铁中的 Nb₃Sn 合金。我们将在后面的章节中讨论多种工业上及家庭主要用到的 Sn 化合物, 这些化合物需耗用 Sn 产量的 8%。

铅通常是从 PbS 中获取。先对低品位矿进行浮选富集, 然后在限定空气量条件下焙烧, 产生 PbO。将 PbO 与焦炭及助熔剂如石灰石相混合, 在鼓风炉中还原成为金属 Pb⁶:



另外, 可不用碳还原反应, 而将矿石与方铅矿一起焙烧来还原:



在以上两种制备的任一过程中, 所生成的 Pb 都含有多种金属杂质, 如 Cu, Ag, Au, Zn, Sn, As, Sb 等, 其中有些元素本身是很

⁶ *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 3rd edn. 14, 98~139: (1981), Lead; 140~160, Lead alloys; 160~200, Lead compounds.

有价值的。首先可采用熔析法除去 Cu, 将粗铅在稍高于其熔点处熔化并保持这一温度, 把浮到表面的不熔固体 Cu 撇去。随后, 在反射炉中优先氧化 Sn、As、Pb 并将它们除去, 继而将熔融的粗铅同熔融态的 NaOH/NaNO₃ 氧化熔剂一起搅拌(Harris 过程), 所得软化了的 Pb 中可能仍含有 Ag、Au、Bi。Ag, Au 可利用其在 Zn 中的优先溶解性而除去; 缓慢地将混合金属的温度由 480°C 降到 420°C, 这时几乎所有 Ag、Au 已溶解于 Zn 中并冷凝为一层固体, 撇除即可。溶解在 Pb 中的多余的 Zn 再经反射炉氧化除去, 或者与 Cl₂ 气优先反应、或减压蒸馏而除去。最后用电解的方法纯制(包括除 Bi)。以粗铅块作阳极、酸性 PbSiF₆ 或氨基磺酸盐作电解液^{6a}, 在阴极沉积出纯度为 99.99% 的 Pb。如果要求纯至含杂质 <1 ppm, 还可进行区域熔炼以进一步提纯。与 Ge, Sn 相比较, 1974 年 Pb 的成本约为每吨 475 美元(每公斤 0.47 美元)。所生产的铅几乎一半用为蓄电池, 其余的用在合金及化合物中, 这在下面的专栏中作了概述。

铅的合金及化合物的用途

尽管 Pb 大量用作铸造成型、轧制、挤压成型中的惰性材料, 但在合金中的用量更大。铅的主要用途是做蓄电池。含 91% Pb 和 9% Sb 的合金制成蓄电池的铅板, 来支承氧化剂(PbO₂)与还原剂(海绵状 Pb)^{6a, 6b}。其中 80% 以上的 Pb 可以回收并循环使用。Pb 的应用还包括: 与 Sn 一起作焊料、易熔合金、轴承合金(巴氏合金)、及铅字合金(§ 10.2.2)。它还用于军火、铅弹、铅垂、镇重物等。

一个国家对铅化合物的化学应用方式, 很大程度上取决于其是否允许在车用汽油中, 加入有机铅化合物作抗爆添加剂。如在德国、苏联、日本一些开明的国家, 认为这种添加剂是浪费、危险、没有必要的。在美国、英国及其它

^{6a} A. T. Kuhn(ed.), *The Electrochemistry of Lead*, Academic Press, London, 1977, 467pp.

^{6b} H. Bode, *Lead-Acid Batteries*, Wiley, New York, 1977, 408 pp.

地方^{2a, 2b}，也有迹象表明，公众舆论及环境法规^①正逐渐向废除用 PbEt_4 或 PbMe_4 作抗爆剂过渡，但在目前为生产这些化合物仍要用去 Pb 总产量的 $\frac{1}{5}$ ，占除颜料以外铅化合物的 99.7% 以上。（例如，1974 年在美国就有 22.725 万吨有机铅用作抗爆剂而烧掉，其它非颜料用 Pb 化合物总和却仅含 Pb 642 吨）。汽油中含有的 Pb 添加剂，还会对为减少或消除尾气中 CO 、 NO_x 及烃类而发展起来的催化转换产生干扰，这将迫使人们改用其它抗爆剂。

表 A 1974 年四个国家的铅产量

应 用	美国 10 ³ t(%)	日本 10 ³ t(%)	联邦德国 10 ³ t(%)	英国 10 ³ t(%)
电池	669(60.2)	198(64.8)	118(38.8)	80(26.6)
电缆外壳	35(3.2)	21(6.8)	52(17.1)	45(15.0)
片、管、箔、筒	34(3.1)	28(9.1)	54(17.0)	50(16.7)
焊料	49(4.4)	24(7.8)	—(0)	32(10.7)
PbEt_4	227(20.5)	—(0)	—(0)	56(18.7)
颜料试剂	96(8.6)	37(12.0)	80(26.3)	37(12.3)
总 计	1110(100.0)	308(100.0)	304(100.0)	300(100.0)

铅颜料广泛用作钢、铁的防锈漆、底漆。红铅(Pb_3O_4)是传统的底漆，但现在越来越多地采用 Ca_2PbO_4 ，特别是用在电镀钢上。铬酸铅 PbCrO_4 是一种很耐用的黄色颜料，大量用作路标的黄色油漆，并在许多绿色油漆和彩色塑料中与铁蓝一起作配料。其它颜料还包括： PbMoO_4 （桔红）、铅黄 PbO （浅黄）、及白铅 $\sim 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 。铅的化合物还用作陶瓷釉，用在冕牌玻璃的生产中，例如无色的 PbSi_2O_6 ；还用作聚氯乙烯塑料中的稳定剂，如“三元铅硫酸盐”， $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (§ 10.3.3)。

10.2.3 锗、锡、铅的性质

表 10.1 对 Ge, Sn, Pb 原子的性质与 C, Si 原子的性质进行

① 例如，美国的环境保护机构在 1976 年降低了汽油中 Pb 的允许量，从典型的值 3 g/usgal 降至 1.4 g/usgal 之后，在 1978, 1979 年相继降至 0.8 g/gal, 0.5 g/gal (1 usgal = 0.837 imperial gal = 3.785 l)。(见 *Chem. Eng. News* 6 Feb. 1978, pp.12~16.)

表 10.1 IVA 族元素的原子性质

性 质	C	Si	Ge	Sn	Pb
原子序数	6	14	32	50	82
电子结构	[He]2s ² 2p ²	[Ne]3s ² 3p ²	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
天然存在的同位素数目	2+1	3	5	10	4
原子量	12.011	28.0855(±3)	72.59(±3)	118.69(±3)	207.2
电离能 /kJ·mol ⁻¹	I	1086.1	786.3	761.2	708.4
	II	2351.9	1576.5	1537.0	1411.4
	III	4618.8	3228.3	3301.2	2942.2
	IV	6221.0	4354.4	4409.4	3929.3
r ^{IV} (共价) /pm	77.2	117.6	122.3	140.5	146
r ^{IV} (“离子”6- 配位)/pm	(15)(CN4)	40	53	69	78
r ^{II} (“离子”6- 配位)/pm	—	—	73	118	119
Pauling 电负性	2.5	1.8	1.8	1.8	1.9

表 10.2 IVA 族元素的一些物理性质

性 质	C	Si	Ge	Sn	Pb
MP/°C	4100	1420	945	232	327
BP/°C	—	~3280	2850	2623	1751
密度(20°C)/g·cm ⁻³	3.514	2.336	5.323	α5.769	11.343
		(β2.905) ^(a)	(β6.71) ^(a)	β7.265 ^(b)	
a ₀ /pm	356.68 ^(c)	541.99 ^(c)	565.76 ^(c)	α648.9 ^(b,c)	494.9 ^(d)
ΔH _熔 /kJ·mol ⁻¹	—	50.6	36.8	7.07	4.81
ΔH _蒸 /kJ·mol ⁻¹	—	383	328	296	178
ΔH _f (单原子气体)/kJ·mol ⁻¹	716.7	454	283	300.7	195.0
电阻率(20°C)/Ω·cm	10 ¹⁴ ~10 ¹⁶	~48	~47	β11×10 ⁻⁶	20×10 ⁻⁶
禁带能级 E _g /kJ·mol ⁻¹	~580	106.8	64.2	α7.7, β0	0

注 (a) 见正文

(b) β-型(室温下稳定)为四方晶型, a₀ 为 583.1 pm, c₀ 为 318.1 pm。

(c) 金刚石结构。

(d) 面心立方结构。

了比较, 前述那些主族元素的突出趋势在此也十分明显。电离能的两两相似性, 在 Si 与 Ge(关系到填充 $3d^{10}$ 能级) 之间, Sn 与 Pb(关系到填充 $4f^{14}$ 能级) 之间, 引人注目(见图 10.1)。Sn 的稳定同位素比其它元素的都多(为什么?), 而且其中的一种同位素 ^{119}Sn (核自旋为 $\frac{1}{2}$) 在 nmr 实验及 Mössbauer 谱中极有价值⁷。

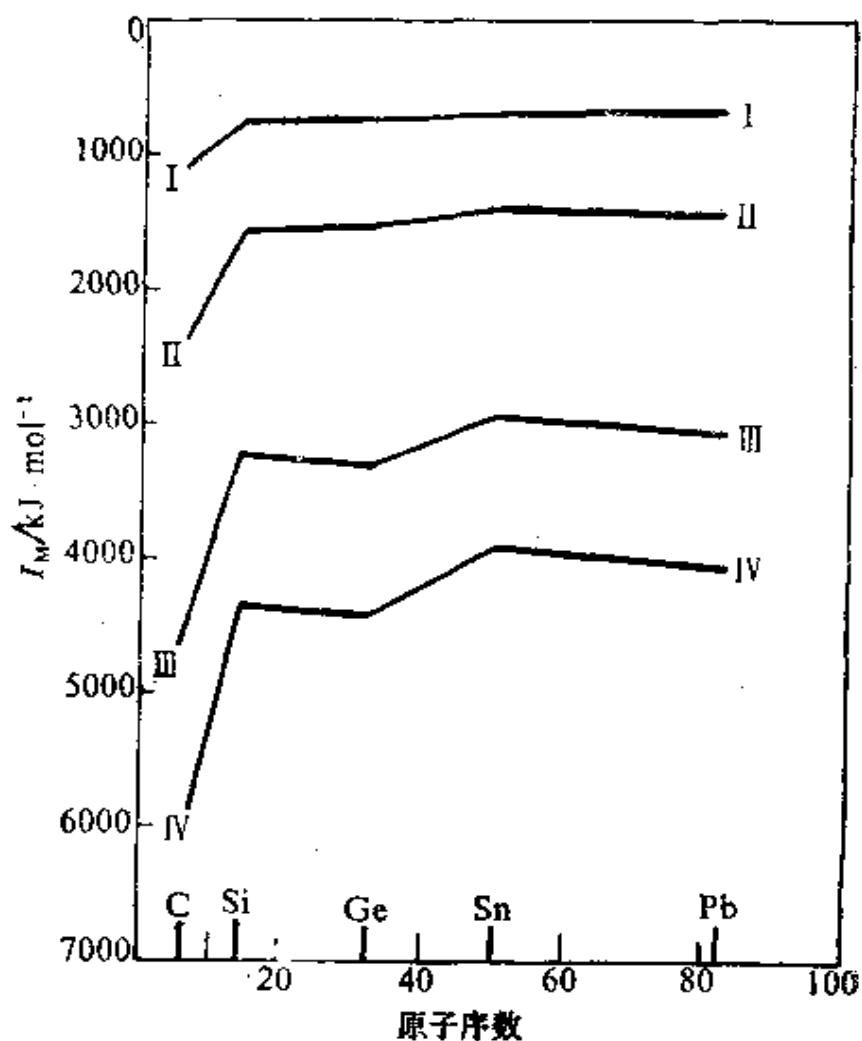


图 10.1 IVA 族元素的依次电离能
(表明在 Si 和 Ge 之间 $3d^{10}$ 层的影响, 以及在 Sn 和 Pb 之间 $4f^{14}$ 层的影响。)

⁷ N N. Greenwood and T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hall, London, 1971, 659 pp. T. C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hall, London, 1976, 254 pp.

在表 10.2 中比较了元素的一些物理性质。锗为类金属,它是具有金刚石结构的脆性晶体,有灰白色光泽,室温下具有与 Si 相近的电阻,但其禁带相当小,熔点、沸点及焓变也比 Si 低。这规律一直影响到 Sn, Pb, 它们均为很软的低熔点金属。

锡具有两种同素异型体:室温下稳定的是白色的 β -Sn, 属于四方晶系;在低温下它转化为立方金刚石结构的灰色 α -Sn。其转变温度为 13.2°C , 但通常 β -Sn 需要在低于这温度条件下长久暴露才发生转变。从 α 型 $\rightarrow$ β 型的逆转变涉及沿 c -轴方向的结构畸变,值得注意的是高温形式的密度增大 26%^①。对 Si 和 Ge 沿 c -轴方向分别加压约 $2 \times 10^{10}\text{Pa}$, $1.2 \times 10^{10}\text{Pa}$, 即可发生相似的转变,成为四方晶形的金属异型体,密度值也要比常压下的值增加约 25%^②。常见的 Pb 是蓝灰色、有延展性的金属,具有相当高的密度(密度比 Si 大 5 倍,比 Ge 和 Sn 大 2 倍,但为 Os 的一半)。

10.2.4 锗、锡、铅的化学活泼性及其递变

锗比 Si 要活泼些,而且具有更强的电正性,可在浓热的 H_2SO_4 及 HNO_3 中缓慢溶解,但不与水、稀酸或稀碱反应,只是在有 H_2O_2 , NaOCl 这样的氧化剂存在下,与熔融态的苛性碱炽热反应,产生锗酸盐。在红热状态下,Ge 在空气中氧化为 GeO_2 ; H_2S

① 这是由于,尽管在 $\alpha \rightarrow \beta$ 型转变时 Sn—Sn 间距增大,配位数却由 4 增至 6,而且畸变使得 12 个次近邻原子靠得更近所致^②。

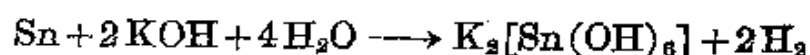
变 体	键 角		最 近 邻		次 近 邻	
α (灰色、金刚石型)	6 个	109.5°	4 个	280 pm	12 个	459 pm
β (白色、四方晶系)	4 个	2 个	4 个	2 个	4 个	8 个
	94°	149.5°	302 pm	318 pm	377 pm	441 pm

^② A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., Oxford University Press, Oxford, 1975, pp. 103, 1012~13.

^③ J. G. Jamieson, Crystal structures at high pressures of metallic modifications of silicon and germanium. *Science* 139, 762~4(1963).

或气态 S 与 Ge 反应生成 GeS_2 ; 在适度加热下 Ge 与 Cl_2 , Br_2 反应产生 GeX_4 ; 而与 HCl 反应生成 GeCl_4 和 GeHCl_3 。卤代烷与热的 Ge 反应生成相应的有机锗卤化物(这一点与 Si 反应相似)。

尽管在其溶液化学中 Sn 明显地呈两性, 但显然 Sn 比 Ge 活性高, 电正性强。常温下 Sn 在空气中、水中都保持稳定, 在加热下与空气或氧气反应产生 SnO_2 , 而与水蒸汽反应生成 SnO_2 和 H_2 。Sn 几乎不与稀 HCl 或稀 H_2SO_4 反应, 但与稀 HNO_3 反应生成 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 和 NH_4NO_3 。Sn 与浓热的 HCl 反应产生 SnCl_2 及 H_2 , 而与浓热的 H_2SO_4 反应则产生 SnSO_4 及 SO_2 。在这些反应中出现的 Sn^{II} 化合物应引起注意。与之相对, Sn 同热的苛性碱溶液作用, 产生水合锡(IV)酸盐化合物, 例如,



锡与 Cl_2 及 Br_2 在低温下易发生反应, 而与 F_2 及 I_2 在温热时容易发生反应, 生成 SnX_4 。Sn 与 S, Se 在加热的条件下反应剧烈, 根据投料比例而产生 Sn^{II} , Sn^{IV} 的硫化化合物, 但 Sn 与 Te 生成 SnTe 。

极细的 Pb 粉可以自燃, 但这一金属通常会由于形成了一层薄而密合的不溶物保护层如氧化物、氧基碳酸盐、硫酸盐、氯化物而使其反应活性极大降低。这一惰性自古以来就成为人们使用 Pb 的一大优点, 例如, 在空气中要形成 PbO 需达 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 的高温, 铅还大量用来贮运浓热的 H_2SO_4 。事实上 Pb 与 HCl 水溶液缓慢作用, 产生微溶的 PbCl_2 (室温下 $<1\%$); Pb 与硝酸反应相当迅速, 释放出氧化氮并形成非常易溶的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (约 $50\text{g}/100\text{ml}$, 即 $1.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)。有机酸如醋酸也能在空气存在的条件下, 将 Pb 溶解而生成 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$, 因此 Pb 不能作为运输或贮存酒、果汁、及其它饮料的金属器具。 F_2 与 Pb 在室温下反应生成 PbF_2 ; Cl_2 则要在加热下与 Pb 反应产生 PbCl_2 ; 熔融态的 Pb 与

硫族元素作用可形成 PbS, PbSe, PbTe。

在 Ge, Sn, Pb 序列中, 稳定性的趋势是: M^{II} 化合物的稳定性增强, M^{IV} 化合物的稳定性并非如此, 这是所谓“惰性对效应”的一个例子, 该效应充分体现在较重的副族金属元素中。在 § 7.2.9 所作的讨论在此也是切合的。Sn 和 Pb 的金属有机化学是一个明显的例外, 它们几乎完全限制在 M^{IV} 状态 (§ 10.3.7)。

Ge, Sn, Pb 化学中的耦合作用也是一重要特性, 但比 C 和 Si 的弱些。§ 9.3.4 的讨论可通过参照表 10.3 中的键能而扩展, 从中可见 M—M 键的强度持续地降低。一般情况下, 除 M—H 键外, 其它 M—X 键的强度减弱不十分明显, 不存在聚硅氧烷的诸类似物, 这表明 Ge—O—Ge 连接的稳定性较低。

IVB 族元素的结构化学可以充分说明其原子体积、电正性增加的趋势、以及更多地生成 M^{II} 化合物的倾向, 这些将在后面章节里较详尽的化学处理中变清晰。常常是很复杂的 M^{II} 化合物的立体化学 (这是由于在金属中存在着不成键电子对) 特别显露出和 Sn^{IV} 一样的成 5-配位、6-配位的趋势^{9a}。Sn 和 Pb 形成非常低的

表 10.3 近似的平均键能值/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

M—	—M	—C	—H	—F	—Cl	—Br	—I
C	368	368	435	452	351	293	216
Si	340	360	393	565	381	310	234
Ge	188	255	289	465	342	276	213
Sn	151	226	251	—	320	272	187
Pb	—	130	205	—	244	—	—

注^a: 这些值在很大程度上常取决于所考虑的具体化合物及所采用的测定方法 (值可相差 $50 \sim 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。例如, 在 Si_2H_6 , Si_2Me_6 , Si_2Ph_6 中 Si—Si 键能估计为 339, 337, 368 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而在 Si 晶体中仅为 227 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此个别值不象通常的趋势那样明显, 典型化合物的数据都是参考文献 10~12 中搜集的。

(9a) J. A. Zubieta and J. J. Zuckerman, Structural tin chemistry, *Prog. Inorg. Chem.* **24**, 251~475 (1978). An excellent comprehensive review with full structural diagrams and data, and more than 750 references.

克当量氧化态的多原子簇阴离子(如 M_3^{2-} , M_5^{2-} 等)的能力,反映了现已得到确认的 B 族较重元素具有连成链、环或同原子的多原子簇离子的趋势¹³。这最早是由多卤离子及 Hg_2^{2+} 所确立,而在 IVB 族、VB 族、VIB 族中普遍存在的。例如, Pb_3^{2-} 与 Bi_5^{3+} 是等电子的(见 § 10.3.6)。

10.3 锗、锡、铅的化合物

10.3.1 氢化物及氢卤化物

一般式为 Ge_nH_{2n+2} 的锗烷在 $n=1\sim5$ 时为无色气体或挥发性液体,其制备、物理性质、化学反应都与硅烷很相似。从前制备 GeH_4 是采用 Mg/Ge 合金在酸溶液中不完全水解而成;现在则一般是由 $GeCl_4$ 与 $LiAlH_4$ 在醚中反应;或者 GeO_2 与 $NaBH_4$ 在水溶液中反应,这种方法更方便些。较高 n 值的锗烷是通过 GeH_4 的静电放电作用制取的,以类似的方法可令循环的 SiH_4 , GeH_4 混合物反应制备混合氢化物,例如 SiH_3GeH_3 。目前尚未制得环状或不饱和的锗氢化物。锗烷比相应硅烷的挥发性都低,而且恐怕令人吃惊的是,它具有低得多的活性。因此与 SiH_4 , SnH_4 不同, GeH_4 在与空气接触时不着火,不与酸的水溶液及 30% 的 NaOH 水溶液作用。锗烷在液氨中起酸的作用,形成 NH_4^+ 和 GeH_3^- , 在此溶剂中(或在 $MeOC_2H_4OMe$ 中)与碱金属相作用,产生 $MGeH_3$ 。象

¹⁰ J. A. Kerr and A. F. Trotman-Dickenson, Bond strengths in polyatomic molecules, *CRO Handbook of Chemistry and Physics*, 57th edn., 197~67. pp. F231~F237.

¹¹ W. E. Dasent, *Inorganic Energetics*, Penguin Books, Harmondsworth, 165 pp.

¹² C. F. Shaw and A. L. Allred, Nonbonded interactions in organometallic compounds of Group IVB, *Organometallic Chem. Rev.* **5A**, 95~142 (1970).

¹³ J. D. Corbett, Homopolyatomic ions of the post-transition elements—synthesis, structure, and bonding, *Prog. Inorg. Chem.* **21**, 129~55 (1976).

相应的 MSiH_3 一样, MGeH_3 是白色晶体物质, 在合成中很有用。X-射线衍射分析表明, KGeH_3 , R_6GeH_3 具有 NaCl 型结构, 这意味着 GeH_3^- 的自由旋转, 且 CsGeH_3 具有少见的 TlI 结构(图 7.10)。推导出的“离子半径”为 229 pm, 这强调表明其与 SiH_3^- (226 pm) 的相似性, 并由宽线 nmr 实验所推出的键角得到验证: SiH_3^- $94 \pm 4^\circ$ (参考: 等电子的 PH_3 93.5°); GeH_3^- $92.5 \pm 4^\circ$ (参考: 等电子的 AsH_3 91.8°)¹⁴。

性 质	GeH_4	Ge_2H_6	Ge_3H_8	Ge_4H_{10}	Ge_5H_{12}
熔点/ $^\circ\text{C}$	-164.8	-109	-105.6	—	—
沸点/ $^\circ\text{C}$	-88.1	39	110.5	176.9	234
密度($T^\circ\text{C}$)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.52(-142°)	1.98(-109°)	3.20(-105°)	—	—

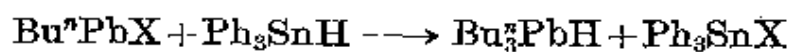
锗的氢卤化物 $\text{GeH}_x\text{X}_{4-x}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; x=1, 2, 3$) 为无色、挥发性的活泼液体, 制备途径包括 Ge , GeX_2 或 GeH_4 与 HX 的反应。这些化合物是很有价值的合成中间产物(参见 SiH_3I), 例如, GeH_3Cl 水解产生 $\text{O}(\text{GeH}_3)_2$, 用适宜的 Ag 盐或更有效的 Pb 盐可以进行置换反应。例如, GeH_3Br 与 PbO , $\text{Pb}(\text{OAc})_2$, $\text{Pb}(\text{NCS})_2$ 反应可依次产生 $\text{O}(\text{GeH}_3)_2$, $\text{GeH}_3(\text{OAc})$, $\text{GeH}_3(\text{SCN})$ 。用 MeSH 或 $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ 处理 $\text{GeH}_3(\text{SCN})$, 可依次生成 GeH_3SMo 或 $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{GeH}_3)]$ 。已知还有大量的膦代锗烷, 如 $\text{R}_n\text{Ge}(\text{PH}_2)_{4-n}$, $\text{R}=\text{H}$ 或烷基。

二价锡的氢化物稳定性较差, 用 LiAlH_4 的醚溶液还原 SnCl_4 可生成产率为 80~90% 的 SnH_4 ; SnCl_2 与 NaBH_4 水溶液也有类似反应。在室温下, SnH_4 缓慢地分解为 Sn 和 H_2 。 SnH_4 (熔点为 -146°C , 沸点为 -52.5°C) 不与稀酸或稀碱反应, 但溶液较浓

¹⁴ G. Thirase, B. Weiss, H. J. Henning, and H. Lechert, Preparative, X-ray and broad-line proton magnetic resonance studies on germinalkali compounds, MGeH_3 , *Z. anorg. allgem. Chem.* **417**, 221~8(1975).

时它将被分解,是一个强还原剂。 Sn_2H_6 更不稳定,更高的同系物尚未制得。相反,有机锡氢化物倒较为稳定,由 Ph_3SnH 热分解可耦合至 $\text{H}(\text{SnPh}_2)_n$ 。通常用 LiAlH_4 还原相应的有机锡氯化物来制备 $\text{R}_n\text{SnH}_{4-n}$ 。

PbH_4 的特性是 IVB 族元素氢化物中所知最少的,大概除了以痕量存在于极稀的溶液中,就从未制出过,那些用于制备其它 IVB 族 MH_4 的成功办法都制不出 PbH_4 来,既使在低温下也不行¹⁵。烷基衍生物 R_2PbH_2 与 R_3PbH 可由相应的卤化物与 LiAlH_4 在 -78°C 温度下反应或与 Ph_3SnH 取代而制备,例如,



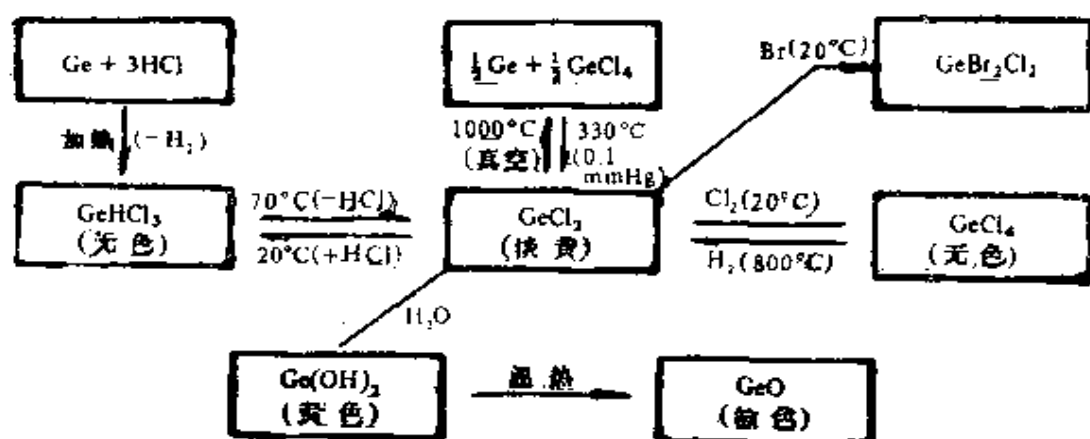
Me_3PbH (熔点为 -106°C , 在 -30°C 以上分解) 和 Et_3PbH (熔点为 -145°C , 在 -20°C 以上分解) 易于加成到烯烃及炔烃上,产生稳定的四价有机铅化合物。

10.3.2 卤化物及相关的配合物

锗、锡、铅形成 MX_2 和 MX_4 两个系列的卤化物。 PbX_2 比 PbX_4 稳定,而对 Ge 来说则相反。二价卤化物稳定性连续增大顺序为: $\text{CX}_2 \ll \text{SiX}_2 < \text{GeX}_2 < \text{SnX}_2 < \text{PbX}_2$ 。两种氧化态都有许多卤代配合物。

GeF_2 是由 GeF_4 与 Ge 粉在 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 的条件下生成的,是白色挥发性固体,熔点为 110°C 。它只具有一种结构, $\{\text{GeF}_2\}$ 三角锥单元,其中两个 F 原子被共用而联成无限的螺旋链结构(见图 10.2)。采用类似的方法在 300°C 时可制得浅黄色的 GeCl_2 , 或者也可在 70°C 下热分解 GeHCl_3 。典型反应总结于下面的流程图中:

¹⁵ C. J. Porritt, Plumbane, *Chem. Ind. (Lond.)* 1975, 398; E. Wiberg and E. Amberger *Hydrides of the Elements of Main Groups I~IV*, Chap. 10, Lead hydrides, pp. 757~64, Elsevier, Amsterdam 1971.



GeBr_2 是用 Zn 还原 GeBr_4 或 GeHBr_3 来制备的, 也可以由 HBr 与过量 Ge 在 400°C 时反应获得。它是一种黄色固体, 熔点 122°C , 在 150°C 时歧化为 Ge 和 GeBr_4 , 在 40°C 时可与 HBr 化合, 并能水解为不稳定的黄色 Ge(OH)_2 。 GeI_2 最好是由 GeI_4 与 H_3PO_2 水溶液反应来制取, 并需在 HI 的存在下以防水解, 升华后形成亮桔黄色晶体, 可稳定存在于干燥的空气中, 仅在加热至约 550°C 以上时才发生歧化反应。最近确定出柠檬黄色单体: 3-配位 Ge^{II} 配合

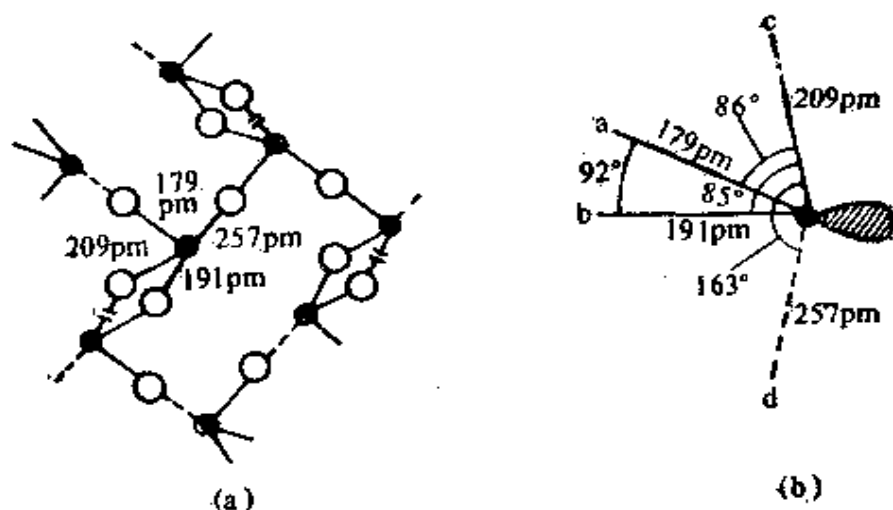


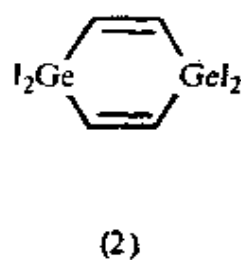
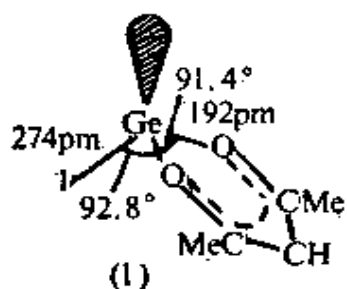
图 10.3 GeH_2 的晶体结构 (a) 沿链方向的投影
(b) Ge 的伪三角双锥环境

(Ge 与非共用 H 间的键长比链上的键明显地短些, 还有一个较弱的相互作用将链联为三维结构。)

物[Ge(acac)I] (1) 的结构^{15a}。GeI₂ 在 KI/HCl 水溶液中被氧化为 GeI₄，并与氮配位体形成多种加合物。在 140°C 时 GeI₂ 还可与 C₂H₂ 反应，所生成的这种化合物原先曾被认为是三元杂环

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{---} \text{GeI}_2$$

，但随后由质谱表明其具有少见的二聚结构(2)：



锗的四卤化物很容易由元素单质直接反应获得，也可由 GeO₂ 与 HX 水溶液作用来制取。较轻的卤化物都是无色的挥发性液体，但 GeI₄ 为桔黄色固体(参见 CX₄, SiX₄)。它们都容易水解：特别是 GeCl₄，它是借助 LiR 或 RMgX 试剂制备有机锗化合物过程中的一个重要中间产物。已知还有很多混合卤化物及氢卤化物，如 GeF₆²⁻，GeCl₆²⁻，反-L₂GeCl₄ 及 L₄GeCl₄ 等类型的配合物 (L=叔胺或吡啶)。最近发现，不寻常的混合价态配合物 Ge₅F₂，即 [(GeF₂)₄GeF₄] 以畸变的四方锥 { :Ge^{IV}F₄ } 为特征，其孤对电子指向远离底面 4 个 F 原子的方向，F 原子与角顶 Ge^{II} 相距为：181, 195, 220, 245 pm；Ge^{IV} 处于略有畸变的八面体中心位置，Ge^{IV}—F^v

性 质	GeF ₄	GeCl ₄	GeBr ₄	GeI ₄
熔点/°C	-15(4 atm)	-49.5	26	146
沸点/°C	-36.5(subl)	83.1	186	约 400
密度(T°C)/g·cm ⁻³	2.126(0°)	1.844(30°)	2.100(30°)	4.323(26)

^{15a} S. R. Stobart, M. R. Churchill, F. J. Hollander, and W. J. Youngs, Characterization and X-ray crystal structure of a monomeric germylene derivative [Ge(acac)I] (Hacac=acetylacetone), *JCS Chem. Comm.* 1979, 911~12.

间距为 171~180 pm, F—Ge—F 键角为 87.5~92.5°, 整个结构由 F 桥维系在一起¹⁶。

Sn^{II} 卤化物的结构化学格外复杂, 部分原因是由于非成键电子对的立体化学活性(或非活性), 部分原因是因为 Sn^{II} 倾向于通过聚合作用成为如环、链之类的较大结构单元, 增加了其配位数所致。因此 Sn 的第一、第二电离能(表 10.1)与 Mg 的非常相近(表 5.1), 但 Sn^{II} 极少形成典型的球形对称离子结构, 因为在自由气态离子中的 5s² 非成键电子对在凝聚相中很容易畸变, 这可用配位场畸变或以采纳一些“p 特性”来说明。再者, 非成键电子对可对空轨道起施主的作用, 而空的第三 5p 轨道与 5d 轨道可起接受电子的作用, 从而进一步形成共价键。加合物 [SnX₂(NMe₃)] (X=Cl, Br, I) 是一个一目了然的例子: 由配体 NMe₃ 接受了一对电子的 Sn^{II} 离子, 本身也可向一个强的路易斯酸提供其孤对电子, 形成 [BF₃{←SnX₂(←NMe₃)}] (X=Cl, Br, I) 类型的双加合物^{16a}。

SnF₂ 可由 SnO 在 40% HF 水溶液中蒸发得到, 是无色单斜晶体, 由四聚物 Sn₄F₈ 构成, 其相互间以较弱的 Sn—F 作用相连¹⁷。四聚物折叠成 Sn 和 F 相间的八元环(见图 10.3), 每个 Sn 原子都被 F₃ 所构成的高度畸变的八面体所包围(一个 Sn—F_t 间距约 205 pm, 二个 Sn—F_a 间距约 218 pm, 三个更长的 Sn···F 间距 240~329 pm, 可认为是非成键电子对影响的结果)。在含 F⁻ 的水溶液中存在的主要粒子是非常稳定的锥形配合物 SnF₃⁻, 但

¹⁶ J. C. Taylor and P. W. Wilson, The structure of the mixed valence fluoride Ge₅F₁₂, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1834~8(1973).

^{16a} C. C. Hsu and R. A. Gearangel, Donor and acceptor behaviour of divalent tin compounds, *Inorg. Chem.* **19**, 110~19(1980).

¹⁷ R. C. McDonald, H. Ho-Kuen Hau, and K. Eriks, Crystal structure of monoclinic SnF₂, *Inorg. Chem.* **15**, 762~5(1976).

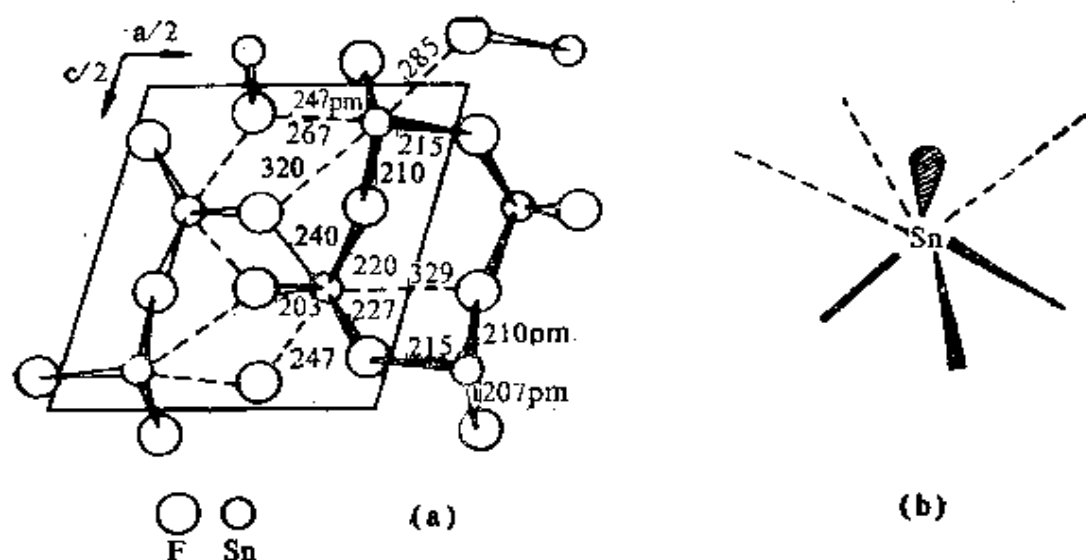


图 10.3 SnF_2 的结构

[(a) $\{\text{Sn}_4\text{F}_4(\text{F}_4)\}$ 相互联接成的环 (b) 围绕 Sn 的不对称 3+3 配位]

随着进一步的浓缩将出现结晶。例如， SnF_2 从含 NaF 的水溶液中结晶出来，得到的并不是预期的 NaSnF_3 ，而是 NaSn_3F_8 或 $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ ，视条件而定。在前一个化合物中 $\{\text{Sn}_2\text{F}_6\}$ 单元可当作一个独立离子 $[\text{Sn}_2\text{F}_6]^-$ ，也可当作一个 F^- 离子向二个 SnF_2 分子配位 [图 10.4(a)]；每一个 Sn 与两个近距离的 F_t ，一个中距离的 F_m ，三个远距离为 253, 298, 301 pm 的 F 成三角锥状。与之相对，化合物 $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ 的特点是共用三个顶角的四方锥形 $\{\text{SnF}_4\}$ 单元 (图 10.4 b)，Sn—F 间距有较大的变化范围，这表明最初形成的中心 SnF_4^{2-} 基团与两个端基 SnF_3^- 微弱地以桥键相联。在相应的含 KF 体系中，产生的晶体是化合物 $\text{KSnF}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ，其四方锥以桥键相联，扩展成为无限的链状聚合物 [见图 10.4(c)]。还有一种很引人好奇的混合价态化合物 Sn_3F_8 ，它是 SnF_2 在室温下溶于无水 HF 溶液中，与 F_2 ， O_2 甚至 SO_2 发生氧化作用而生成的。这一化合物的结构特点是：近似规则的 $\{\text{Sn}^{\text{IV}}\text{F}_6\}$ 正八面体与 $\{\text{Sn}^{\text{II}}\text{F}_3\}$ 角锥以反式桥键相联，自身形成聚合 $\text{Sn}^{\text{II}}\text{F}$ 链： $\text{Sn}^{\text{IV}}-\text{F}$

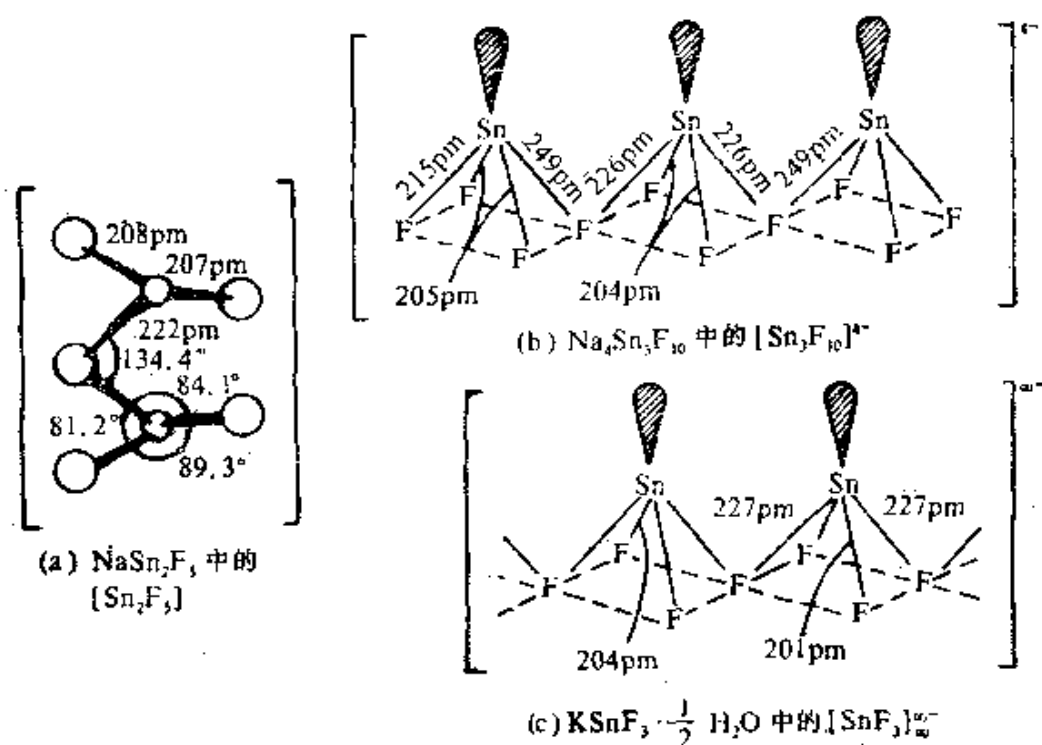


图 10.4 Sn^{II} 的一些氟代配合物的结构

间距为 196 pm, $\text{Sn}^{\text{II}}-\text{F}$ 间距为 210, 217, 225 pm, 还有间距在 255~265 pm 范围的 $\text{Sn}^{\text{II}}\cdots\text{F}$ 较弱相互作用¹⁸。(SnF₂ 在商业上的主要应用是在牙膏中以及牙科制剂中, 用来防止牙齿的脱矿质作用及减缓龋齿的发展)。

二价锡的氯化物类似于配合物 (图 10.5), 在气态时形成 SnCl_2 弯曲分子, 但其晶态物质 (熔点 246°C, 沸点 623°C) 是由 $\{\text{SnCl}_2\}$ 基团三角锥共用角顶而联成的链所构成的层状结构。其二水合物也具有 3-配位的结构, 且只有一个水分子直接与 Sn^{II} 成键 [图 10.5(c)]; 另一个水分子插在双层排列的中性水分子配合物之间, 与配位 H_2O 水分子形成二维氢键网络 ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 间距为

¹⁸ M. F. A. Dove, R. King, and T. J. King, Preparation and X-ray crystal structure of Sn_3F_8 , *JCS Chem. Comm.* 1973, 944~5.

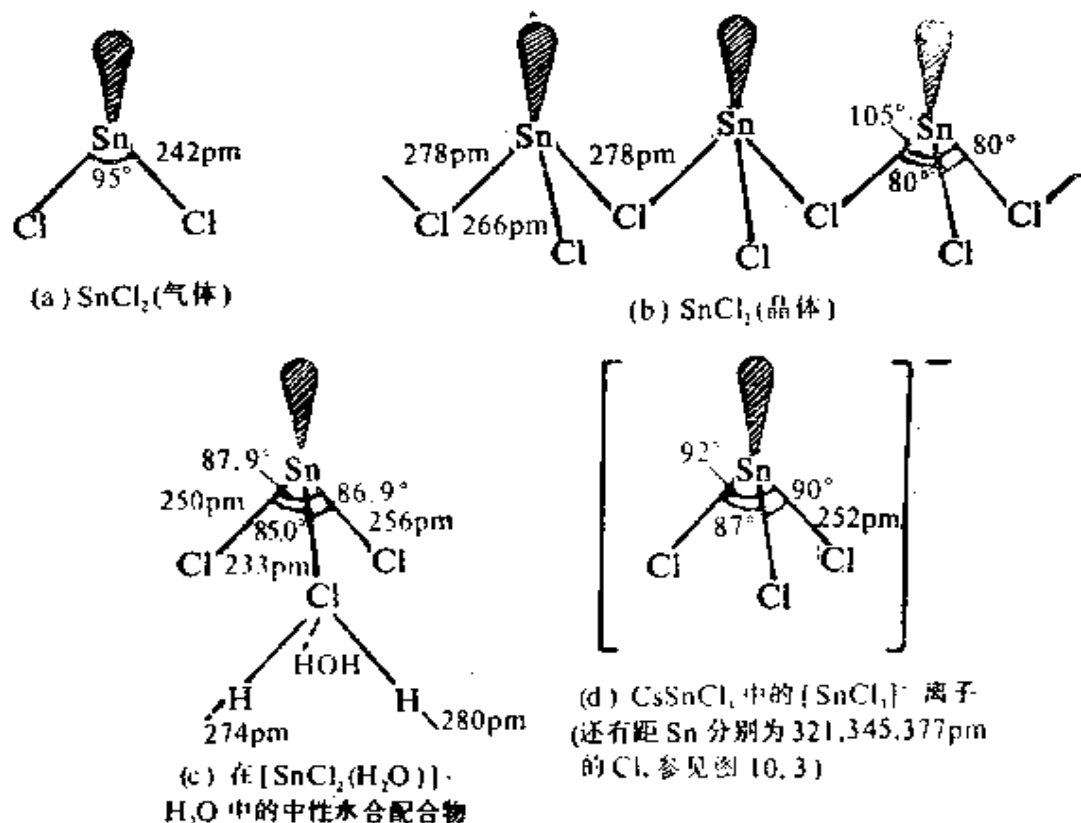


图 10.5 SnCl_2 和 Sn^{II} 的一些氯代配合物结构

274, 279, 280 pm)¹⁹。如果配位基水分子被 Cl^- 所取代, 则得到锥状 SnCl_3^- 离子 (它与 SbCl_3 等电子), 例如 CsSnCl_3 [见图 10.5(d)]。看来加入第二个配体的倾向很微小^①; 例如, 已经表明化合物 $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 含有角锥 SnCl_3^- 及“孤立”的 Cl^- 离子, 即 $\text{K}_2[\text{SnCl}_3]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。其 $\text{Sn}-\text{Cl}$ 间距为 259 pm, $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$ 键

¹⁹ H. Kiriya, K. Kitahama, O. Nakamura, and R. Kiriya, An X-ray redetermination of the crystal structure of tin (II) chloride dihydrate, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 1389~95 (1973)

① 因此, 由 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 和 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在过量 HCl 中制备得到的 $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{SnCl}_3](\text{Cl})_2$ 含有 $[\text{SnCl}_3]^-$ 和 Cl^- 单元; 但近来表明, 在用 NaCl 饱和的 HCl 溶液中用 SnCl_2 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 进行类似的反应产生 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{SnCl}_4](\text{Cl})$, 其中 $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ 具有伪三角双锥结构, 有一个赤道向孤对电子, 然而即使这样, 第四个 $\text{Sn}-\text{Cl}$ 间距 (310 pm, 轴向) 仍是比另一个轴向的 $\text{Sn}-\text{Cl}$ 间距 (267 pm) 或两个赤道距离 (247, 253 pm) 长得多。

角约为 85° 。除了 SnCl_2 的结构使人感兴趣外, 这一物质还可广泛用作酸溶液中的温和还原剂, 受到了人们的重视。二水合物在商业上用于锡镀层的电解液, 在制银镜中作增光剂, 亦作塑料镀层的增光剂, 还用作香皂中香水的稳定剂。无水物既可采用酸酐使水合物脱水制取, 也可用 Sn 与干燥的 HCl 气体一起加热而直接得到。

纯净的 SnBr_2 为白色固体, 其熔点为 216°C , 沸点为 620°C 。它具有层状品格结构, 但尚不知其细节。 SnBr_2 可形成各种水合物(例如 $3\text{SnBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{SnBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $6\text{SnBr}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 它们在 Sn^{II} 的周围都具有 6 Br 构成的畸变了的三棱柱, 在一个或二个柱面上再盖以 Br 和 H_2O , 而剩的第三面不被覆盖(可能是在这一方向上存在非成键电子对所致)²⁰。 $3\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 采取了一个类似的假-9-配位结构, 而与之相对的是, $\text{NH}_4\text{SnBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 由五个 Br 原子所组成的四角锥配位, 锥底层的 4 个 Br 原子被共用而相联成链, Sn^{II} 处于略高于底面的位置, $\text{Sn}-\text{Br}$ 间距为 $304 \sim 350\text{pm}$, $\text{Sn}-\text{Br}_{\text{顶点}}$ 间距为 269pm , 在链与链之间排列着 NH_4^+ 和 H_2O 。

当 Sn 与 I_2 在 $2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的盐酸中加热时, 产生亮红色的针状 SnI_2 晶体, 其熔点为 316°C , 沸点为 720°C 。它的结构很独特, 在象金红石一样的链上有 $1/3$ 的 Sn 原子处于几乎完美的八面体配位之中($2\text{Sn}-\text{I}$ 间距为 314.7pm , $4\text{Sn}-\text{I}$ 间距为 317.4pm , 没有明显偏离 90° 角度的畸变)。这些链轮流地由含有剩下的那些以 7-配位的 Sn 原子双链交错地相联($5\text{Sn}-\text{I}$ 处于一边, 间距为 $300.4 \sim 325.1\text{pm}$, 2 个 I 距 Sn 较远些, 371.8pm)²¹。在此意味着八面体位置的畸变减小, 这已在那些较重的卤化物及硫族化合

²⁰ J. Anderson, The crystal structures of SnBr_2 hydrates, *Acta Chem. Scand.* **26**, 1730, 2543, 3813(1973).

²¹ R. A. Howie, W. Moser, and I. C. Trevena, The crystal structure of tin (II) iodide, *Acta Cryst.* **B28**, 2965~71(1972).

物上更广泛地观察到了。这些化合物中 Sn^{II} 上的非成键电子对可以离域到晶体的低能级轨道上。相应地, SnTe 是具有 NaCl 结构的类金属。同样, $\text{CsSn}^{\text{II}}\text{Br}_3$ 具有理想的钙钛矿立方结构²² (图 21.4)。此化合物是带黑色光泽的晶体, 在室温下其类金属电导率约为 $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。人们认为这是 Br 上的空 t_{2g} 轨道能级交错使得低能级导带被占据所致。在这一联系中, 值得注意的是 $\text{Cs}_2\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Br}_6$ 具有与 $\text{CsSn}^{\text{II}}\text{Br}_3$ (即 $\text{Cs}_2\text{Sn}_2^{\text{II}}\text{Br}_6$) 非常相近的结构, 却只占据半数 Sn 的位置——且它是白色非导电体。这是因为必然存在的导带上没有高能量的非成键电子对来占据。同样, 黄色的 $\text{CsSn}^{\text{II}}\text{I}_3$, $\text{CsSn}_2^{\text{II}}\text{Br}_5$, $\text{Cs}_3\text{Sn}^{\text{II}}\text{Br}_8$ 以及这一组成为 $\text{CsSn}_2^{\text{II}}\text{X}_5$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 的系列, 均在受热时转变为黑色的类金属。甚至黄色的单斜晶体 CsSnCl_3 在 90°C 时, 也可转变为黑色的立方钙钛矿结构 [图 10.5(d)]。

$\text{Sn}(\text{IV})$ 卤化物更容易理解。由无水 HF 与 SnCl_4 作用而制取的 SnF_4 , 是一种极易吸湿的白色晶体物质, 在 700°C 以上升华。它的结构(与 CF_4 , SiF_4 , GeF_4 不同)是在 Sn 的周围以八面体配位而聚合: $\{\text{SnF}_6\}$ 单元之间通过共用边上的 4 个赤道面 F 原子 ($\text{Sn}-\text{F}$ 间距为 202 pm) 相联成平面层, 剩下的 2 个端基 F 原

性 质	SnF_4	SnCl_4	SnBr_4	SnI_4
颜色	白色	无色	无色	棕色
熔点/ $^\circ\text{C}$	—	-33.3	31	144
沸点/ $^\circ\text{C}$	~705(subl)	114	205	348
密度($T^\circ\text{C}$)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.78(20 $^\circ\text{C}$)	2.234(20 $^\circ\text{C}$)	3.340(35 $^\circ\text{C}$)	4.56(20 $^\circ\text{C}$)
$\text{Sn}-\text{X}/\text{pm}$	188, 202	231	244	264

²² J. D. Donaldson, J. Silver, S. Hadjiminolis, and S. D. Ross, Effects of the presence of valence-shell non-bonding electron pairs on the properties and structures of caesium tin(II) bromides and of related antimony and tellurium compounds, *JCS Dalton* 1975, 1500~6; see also J. D. Donaldson et al., *JCS Dalton* 1973, 666.

子在 Sn 原子的上、下两边分处 (Sn—F₁ 间距为 188 pm)。其它的 SnX₄ 均可由元素直接作用制取, 这些卤化物是挥发性不太大的液体或由四面体分子构成的固体。它们明显地与 Si 和 Ge 的四卤化物相似, 很容易发生水解, 也可以从酸溶液中分离出它们的水合物来, 例如, SnCl₄·5H₂O, SnBr₄·4H₂O。已知 Sn^{IV} 在很大范围内存在着具有有机配体、无机配体的配合物, 特别是 6-配位顺、反-L₂SnX₄, 偶而还形成 1:1 的配合物 LSnX₄。通过红外及穆斯堡尔谱, 也有时由 X-射线晶体学, 能够推论出它们的立体化学。八面体配合离子 SnX₆²⁻ (X=Cl, Br, I) 已检出许多种阳离子。5-配位的三角双锥配合物不太普遍, 已知的有: SnCl₅⁻ 和 Me₂SnCl₃⁻。近来通过 X-射线分析, 揭示了螺旋环连硫代甲苯二酚配合阴离子 [(MeC₆H₃S₂)₂SnCl]⁻ 为一种奇异的长方锥形几何结构。Cl 原子占据顶点位置, Sn 原子在略高于由 4 个 S 原子构成的平面之上 (平均键角 Cl—Sn—Cl 为 103°)^{22a}, 最近对 Si^{IV} (表 9.2) 及 [(C₆H₄O₂)₂GeCl]⁻ 中的 Ge^{IV} 也确定出相似的立体化学^{22b}。

在前一节中, 已大致谈到 Pb 继续的趋势。PbX₂ 在热稳定性及化学稳定性上都比 PbX₄ 强得多。的确如此, 黄色的 PbF₄ (熔点为 600°C) 是唯一稳定的四卤化物; PbCl₄ 是黄色的油状物, 其熔点为 -15°C, 低于 0°C 时稳定, 当温度达到 50°C 以上时分解为 PbCl₂ 和 Cl₂; PbBr₄ 的稳定性更差, 而 PbI₄ 是否存在都是个疑问 (参见 § 7.3.2 关于 TlI₃ 的讨论)。增加配位数可以显著地增大稳

^{22a} A. C. Sau, R. O. Day, and R. R. Holmes, A new geometrical form for tin. Synthesis and structure of the spirocyclic complex [NMe₄][[(C₇H₃S₂)₂SnCl] and the related monocyclic derivative [NEt₄][(C₇H₃S₂)Ph₂SnCl], *Inorg. Chem.* **20**, 3076~81(1981).

^{22b} A. C. Sau, R. O. Day, and R. R. Holmes. A new geometrical form of germanium. Synthesis and structure of tetraethylammonium 2-chloro-2, 2'-spirobis(1, 3, 2-benzodioxagermole), *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7972~3(1980).

定性。例如,在 HCl 水溶液中 PbCl_2 直接氯化,随后加入碱金属氯化物,便产生稳定的黄色的盐 M_2PbCl_6 ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$),它可用于提供 Pb^{IV} 离子。与之相对的是, PbX_2 为稳定的晶体化合物,其制备方法很容易,用 HX 或卤离子处理任何水溶性的 Pb^{II} 盐即可沉淀出不溶性的 PbX_2 。同 Sn 一样, Pb 的第一、第二电离能与 Mg 的非常相近。此外, Pb^{II} 的 6-配位半径 (119 pm) 实际上与 Sr^{II} (118 pm) 相同,因非成键电子对影响而致使结构畸变的情况较少见,因此 $\alpha\text{-PbF}_2$, PbCl_2 及 PbBr_2 都形成斜方晶系的无色晶体, Pb^{II} 处于三顶三角棱柱的 9 个 X 原子包围之中^①。高温时 $\beta\text{-PbF}_2$ 具有立方萤石 (CaF_2) 的结构, Pb^{II} 以八面体配位。黄色的 PbI_2 具有 CdI_2 六方层状晶格结构。 PbCl_2 和 PbBr_2 象其它许多重金属卤化物一样具有光敏性,在紫外或可见光的照射下能沉积出金属 Pb 来。 PbI_2 是一种光导体,暴露于绿光 (λ_{max} 为 494.9 nm) 中时会发生分解。许多混合卤化物也已检出,例如 PbFOl , PbFBr , PbFI , $\text{PbX}_2 \cdot 4\text{PbF}_2$ 等。其中的 PbFOl 是四方层状晶格点阵结构²³,这是在两个阴离子大小不一的情况下阳离子大时通常采用的结构。 PbFOl 难溶于水 (25°C 时 37 mg/100ml),是测定 F 的质量分析法的基础。

Pb^{II} 在形成配合物时显示出令人惊奇的化学计量²⁴,但人们通常对其结构缺乏了解。 Cs_4PbX_6 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 具有分立的 $[\text{Pb}^{\text{II}}\text{X}_6]^{4-}$ 单元,结构为 K_4CdCl_6 类型。 $\text{CsPb}^{\text{II}}\text{X}_3$ 亦以八面体配

① 实际上不可能有同等 9 个等距离的 X 邻原子,但人们可以分辨出其中距离的变动范围,有 7 个较近及 2 个较远的相邻原子。这种 (7+2)-配位也是 BaX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), EuCl_2 , CaH_2 等的结构特征。参见文献 8 的第 323 页,并见 § 10.3.2 中的水合溴化锡(II)。

²³ N. N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects, and Nonstoichiometry*, pp. 59~60, Butterworths, London 1968; see also ref. 8, pp. 408~9.

²⁴ E. W. Abel, Lead. Chap. 18 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, pp. 195~46, Pergamon Press, Oxford, 1973.

性 质	PbF ₂	PbCl ₂	PbBr ₂	PbI ₂
熔点/°C	818	500	367	400
沸点/°C	1290	953	916	860 950 (decomp)
密度/g·cm ⁻³	8.24(α), 7.77(β)	5.85	6.66	6.2
	64(20°)	670(0°)	455(0°)	44(0°)
在水中溶解度 (T°C)/mg/100ml		3200(100°)	4710(100°)	410(100°)

位为特征(是似钙钛矿结构, 图 21.4), 但有时也会出现较大的畸变。例如, 黄色的 CsPbI₃ 在其低温形式时, 采取的是 NH₄OdCl₃ 结构类型, 其 Pb—I 间距分别为 301, 325, 342 pm。

10.3.3 氧化物及氢氧化物

当粉末状的 Ge 与 GeO 一起加热到 1000°C 时, 即可得到黄色的升华物 GeO, 继续于 650°C 温度下加热, 得到 GeO 的黑褐色晶体。这种化合物也可由 Ge(OH)₂ 脱水而得到 (§ 10.3.2)。但这两种晶型的化合物之间并没有特别明显的区别, 它们都是还原剂, 在温度高于 700°C 时, GeO 歧化为 Ge 和 GeO₂。人们对 GeO₂ 已经了解了很多, 正如 A. F. Wells 所指出的那样 (§ 17.1.3, 文献 8), 在 Ge^{IV} 与 Si^{IV} 的氧化物之间, 存在着令人难忘的相似性。六方晶系的 GeO₂ 具有 4-配位的 β-石英结构 (§ 9.3.4), 四方晶系的 GeO₂ 具有 6-配位的超石英的类金红石结构, 玻璃 GeO₂ 与烟雾二氧化硅相似。同样, 所有主要类型的硅酸盐与硅铝酸盐的锗类似物也已经制出 (§ 9.3.5)。Be₂GeO₄ 和 Zn₂GeO₄ 有着“独立的”{GeO₄} 单元, 分别具有硅铍石和硅锌石结构; Sc₂Ge₂O₇ 具有钨钼石结构; BaTiGe₃O₉ 具有与蓝锥矿环形离子相同的结构类型, CaMgGe₂O₈ 具有与透辉石相似的链状结构。进一步看, Ca₂GeO₄ 的两种晶型与 Ca₂SiO₄ 的两种晶型结构相同, Ca₃GeO₅ 结晶可得不少于四种 Ca₃SiO₅ 型的已知结构。这两类化合物的化学反应也

非常相似。

SnO 以多种异构体存在, 最多见的是蓝-黑色的四方晶系结构, 它是由 Sn^{II} 盐碱性水解为水合氧化物, 然后再在隔绝空气的条件下脱水而成。 SnO 的结构特点是: $\{\text{SnO}_4\}$ 正方锥以层状平行排列, Sn^{II} 处于顶点位置, 交替地在 O 原子层的上方与下方, 见图 10.6。相邻层间的 $\text{Sn}-\text{Sn}$ 原子间距为 370 pm, 这数值与 $\beta\text{-Sn}$ 中的很相近 (§ 10.2.3 注), 此结构还可描述为交替地缺少阴离子层的萤石结构。将白色的水合氧化物加热, 可得到 SnO 的一种亚稳态的红色异构体, 它的结构看来仍相似, 但通过加热法、加压法、用碱处理法、或仅仅通过与稳定的晶型接触法, 这种红色晶体即可转变为蓝-黑色晶体。在空气中加热到约 300°C 时, 这两种晶型的 SnO 发出白炽光而氧化成 SnO_2 , 但当隔绝空气加热时, 则象 GeO 一样歧化。已报道有各种混合价态的氧化物, 其中最典型的是 Sn_3O_4 , 即 $\text{Sn}_2^{\text{II}}\text{Sn}_1^{\text{IV}}\text{O}_4$ 。

SnO 与锡(II)氧化物的水合物具有两性, 易于溶解在酸的水溶液中, 产生 Sn^{II} 或其配合物; 而在碱液中则形成锥形 $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ 。

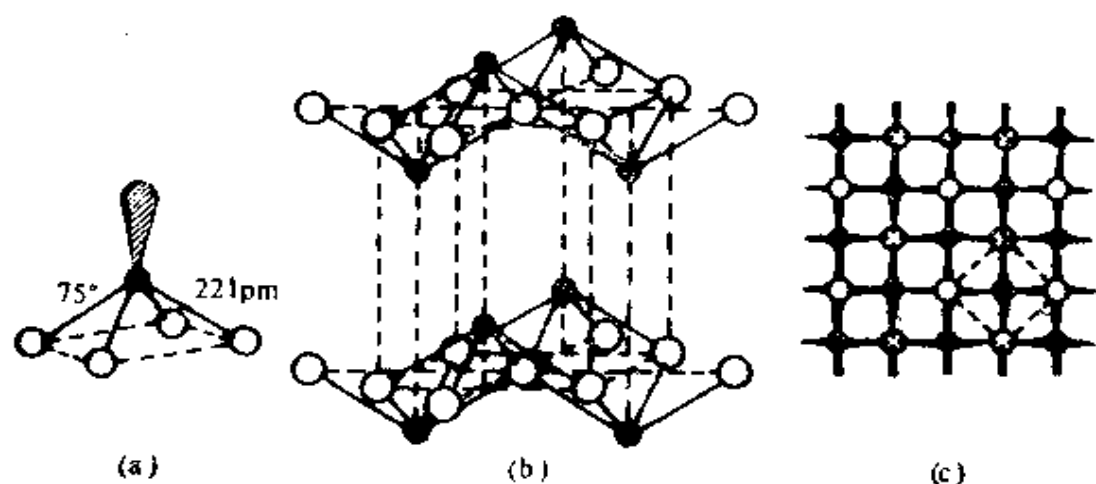
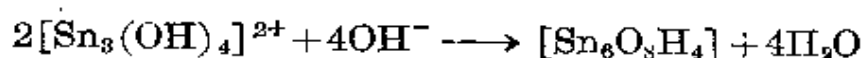


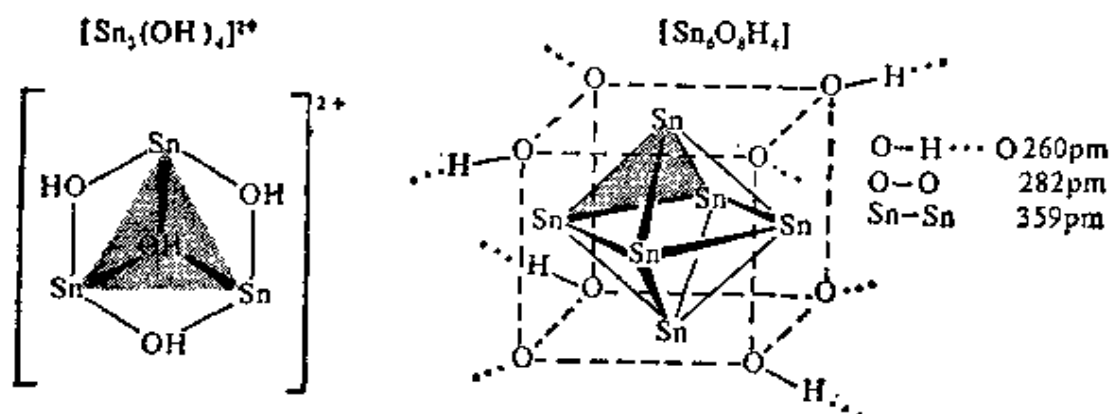
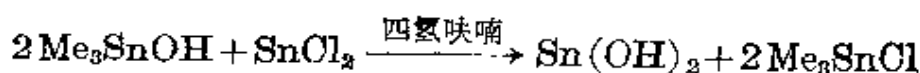
图 10.6 四方晶 SnO (和 PbO) 的结构

[(a) 单独的一个 $\{\text{SnO}_4\}$ 四方锥 (b) 锥形的层状排列
(c) 一个单层的透视平面]

在 pH 值居中时, 缩合为碱式氧化物及氢氧化物形式, 如: $[(\text{OH})_2\text{SnOSn}(\text{OH})_2]^{2-}$ 及 $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ 等。分析水合氧化物的组成, 通常都接近为 $3\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。X-射线研究表明, 它含有伪-立方 Sn_6O_8 簇, 类似于 $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{4+}$ (图 23.6), 在 Sn_6 八面体外围各面中心上方各有个 O 原子, 以氢键联成无限排列, 即 $\text{Sn}_6\text{O}_8\text{H}_4$, 可以认为, 在 pH 值增大时, 此化合物由 2 个 $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ 单元脱去质子后缩合而成:



(Pb^{II} 盐水解产生不同结构, 图 10.12)。由水溶液中似乎从未制出过纯 $\text{Sn}(\text{OH})_2$, 但人们最近用无水金属有机物的方法制出了白色无定形固体²⁵:



锡石 SnO_2 是锡的主要矿物, 其晶体为金红石-型结构。 SnO_2 不溶于水或稀酸、稀碱之中, 但很易溶解在熔融态的苛性碱中, 形成“锡酸盐” $\text{M}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ ①。反之, 锡(IV)盐的水溶液水解产生白色的锡(IV)氧化物的水合物, 它却易于溶解在酸、碱中, 这表明了

²⁵ W. D. Honnick and J. J. Zuckerman, Tin(II) hydroxide, *Inorg. Chem.* **15**, 3034~7(1976).

① $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ 具有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的类水镁石结构, 只是每 3 个 Mg 规则地被 $2\text{K} + \text{Sn}$ 所取代。

锡(IV)的两性性质。 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 本身未知,但实验式为 $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的可再生产物却能在 110°C 由水合胶的干燥得到。温度达到 600°C 时将发生进一步脱水,最终形成 SnO_2 。同样,对 $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ 即“ $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ”加热脱水,可相继产生 $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $3\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 最终成无水 K_2SnO_3 , 其亦可由 K_2O 与 SnO_2 一起加热而直接制出,随着两种反应物的比例不同而可产生 K_4SnO_4 与 $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{O}_7$ 。 K_2SnO_3 的结构不包含 6-配位 Sn^{IV} , 是 $\{\text{SnO}_6\}$ 四角锥由共用棱边而形成的组成为 $\{\text{SnO}_3\}$ 的 5-配位 Sn^{IV} 链,见图 10.7。对锡(IV)氧化物系列及其它锡化合物的一些工业用途,将总结在下面的专栏里。

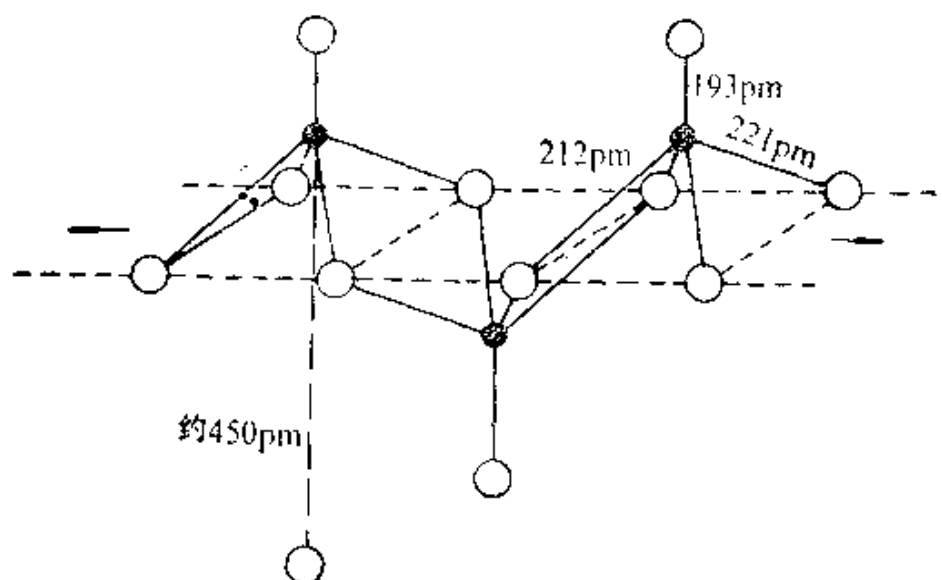


图 10.7 在 K_2SnO_3 (及 K_2PbO_3) 中的 $\{\text{SnO}_3\}$ 链

锡化合物的一些工业用途

锡(IV)氧化物大量用在陶瓷工业上,作釉料及搪瓷的不透明剂。由于其不溶(或者说缓慢溶解)于玻璃及釉料中,因此还用作颜料的载体。如: $\text{SnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ 黄色, $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 蓝灰色, $\text{SnO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 粉红色,此粉红色可由淡粉色一直变至深栗色,这变化可能是由于 Cr^{III} 取代掺入 Sn^{IV} 中,随之产生氧化物离子空位,即 $[\text{Sn}_{1-2x}^{\text{IV}}\text{Cr}_{2x}^{\text{III}}\text{O}_{3-2x}(\square)_{2x}]_n$ 。另一方面, $\text{V}-\text{Sn}$ 与 $\text{Sb}-\text{Sn}$

可能进行的是还原取代而无空穴,如 $[\text{Sn}]_{1-x}^{IV}\text{Sn}_x^{II}\text{Sb}_{2-x}^{III}\text{O}_2^{11}$ 。每年共需约 3500 吨 SnO_2 用于陶瓷釉料。对于使用伦敦地下铁路的人来说,1969 年完成的 Victoria 线的瓷砖主色调为蓝灰色已司空见惯了:它们就是用 Sn/Sb 氧化物体系外加约 1% 的 V_2O_5 调成的。

相关的一个应用是:用 SnCl_4 蒸气将新制的玻璃瓶子粗糙化,这一过程是在玻璃表面沉积一层看不见的透明 SnO_2 薄膜($<0.1\ \mu\text{m}$),随后便掺入玻璃的表层结构中,它可以增加玻璃的强度,增强耐磨性。玻璃瓶子经如此处理,可制得相当轻而不失其耐用性。当 SnO_2 薄膜的厚度接近于可见光波长($0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$)时,薄膜产生干涉效应,玻璃呈现吸引人的彩虹色,薄膜再厚时成为导电层,适量掺以 Sb 或 F 离子后,可用于制电极、电发光装置(用于航空、影院中等低强度光屏及显示标迹)、荧光灯、抗静电玻璃罩、透明管式炉、防冻挡风玻璃(尤其是用在飞机上)等。这些较厚薄膜层的另一个性质是,它们可反射大部分的红外射线(热)而同时能透出可见光——显然,这可以应用在绝热玻璃上。

我们应该注意到用作非均相催化剂的锡氧化物系列。最古老且取得专利最广泛的是锡-钼氧化物催化剂。这类催化剂可催化芳香族化合物的氧化作用,如苯、甲苯、二甲苯、萘的氧化,从而合成出有机酸及酸酐。最近,人们又采用锡-锑氧化物对一些物质进行选择氧化及氨解氧化作用,例如,可将丙烯氧化为丙烯醛、丙烯酸、丙烯腈。

在工业上采用锡化合物进行均相催化也是非常重要的。人们知道用 SnCl_4 作为 Grignard 催化剂已有几十年的历史了,用它来催化均相的酰化、烷基取代、环化等反应。工业上最常用的均相催化剂是有机酸的 Sn(II) 盐(例如,醋酸盐、草酸盐、油酸盐、硬脂酸盐及辛酸盐),它们用于熟化硅橡胶,以及更重要的是用来制备聚亚氨酯泡沫。每年用在这些方面的锡催化剂的世界总量超过 1000 吨。

有机化合物(即那些至少具有一个 $\text{Sn}-\text{C}$ 键的化合物)的用途,见 § 10.3.7。

铅的氧化物论到数目、组成、结构都存在着很大混乱。室温下 PbO 以红色的四方晶型稳定存在。在 488°C 以上 PbO 则以黄色的正交晶型稳定存在。四方晶型的 PbO 熔点为 897°C , 密度为 $9.355\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 它不仅是最重要的铅氧化物,也是铅的无机化合物

中用途最广泛的(见专栏), 它是由熔融态的 Pb 与空气或氧气在 600°C 以上反应而成的, 具有 SnO 结构(图 10.6, Pb—O 230 pm)。正交晶型的 PbO 密度为 $9.642\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 它是同一结构的畸变形式。混合价态的氧化物 Pb_3O_4 (红铅, 密度为 $8.924\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 可作颜料及底漆涂料, 具有重要的商业价值, 这种化合物是 PbO 与空气在反射炉中 $450\sim 500^{\circ}\text{C}$ 时作用而得到的(见专栏), 其结构(图 10.8)由 $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_6$ 八面体(Pb—O , 214 pm)共用对边而成的链组成, 这些链由 Pb^{II} 原子连接起来, 而 Pb^{II} 原子本身则被 3 个氧原子以锥形配位(2 个相距 218 pm, 1 个相距 213 pm)。铅的二氧化物通常存在为栗色 $\text{PbO}_2(\text{I})$, 它具有四方金红石结构 ($\text{Pb}^{\text{IV}}\text{—O}$, 218

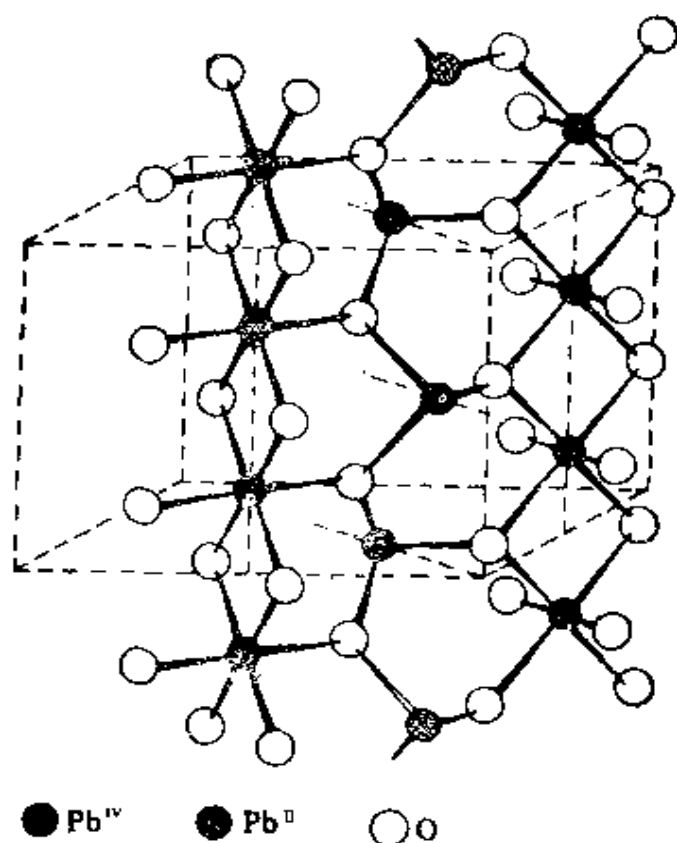
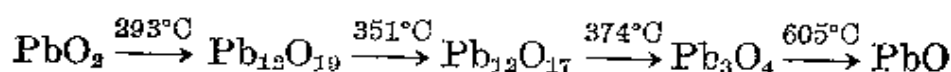


图 10.8 Pb_3O_4 的晶体结构部分图
(通过 $\text{Pb}^{\text{II}}\text{O}_3$ 角锥形连接的 $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_6$ 八面体的共边链状结构;
在 PbO 中平面 $\text{O—Pb}^{\text{II}}\text{—O}$ 角度为 76° 。)

pm, 密度 $9.643 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 但还存在一种高压的黑色正多晶型 $\text{PbO}_2(\text{II})$, 其密度为 $9.733 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

在空气中对 PbO_2 加热时, 发生如下的分解反应²⁶:



另外, 在氧压为 $1.4 \times 10^8 \text{ Pa}$, 温度为 $580 \sim 620^\circ\text{C}$ 时, PbO_2 (或 PbO) 将分解, 形成玻璃态的黑色单斜晶体 Pb_2O_3 倍半氧化物 ($d = 10.046 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。在这一化合物中 Pb^{II} 原子处于畸变 $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_6$ 八面体的层与层之间 ($\text{Pb}^{\text{IV}}-\text{O}$ 的平均间距为 218 pm), 3 个 $\text{Pb}^{\text{II}}-\text{O}$ 间距在 $231 \sim 246 \text{ pm}$ 的范围, 另 3 个 $\text{Pb}^{\text{II}}-\text{O}$ 间距则介于 $264 \sim 300 \text{ pm}$ 之间。单斜晶型化合物 $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ (即 $\text{PbO}_{1.583}$) 形成深褐色或黑色晶体, 它具有伪-立方缺陷-萤石结构, 具有 10 个有序的阴离子空位, 化学式为 $[\text{Pb}_{24}\text{O}_{38}(\square-)_{10}]$, 未测出这组成有何变化。回顾一下, PbO 可看作是一有缺陷的萤石结构, 是在 (001) 方向交替地缺少 O 原子层 (§ 10.3.3), 即 $[\text{Pb}_{24}\text{O}_{24}(\square-)_{24}]$, 因此我们有理由认为, 在 $[\text{Pb}_{24}\text{O}_{38}(\square-)_{10}]$ 中的阴离子空位也是被限制在交替层中的, 尽管人们尚不明白为什么这种结构的组成会具有不可变性。在 350°C 以上作进一步的加热 (或小心氧化 PbO), 将产生 $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ (即 $\text{PbO}_{1.417}$), 这也是一种化学计量有序的有缺陷的萤石结构 $[\text{Pb}_{24}\text{O}_{34}(\square-)_{14}]$ 。然而, 在氧气压力增高的条件下使之氧化, 将产生一种双变的非化学计量相, 其组成在 $\text{PbO}_{1.42}$ 与 $\text{PbO}_{1.57}$ 之间变化, 其中的阴离子空位显示出半随机的排布²⁷。

铅似乎并不形成简单的氢氧化物 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ [参见前面对 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 的论述], 而是随着 Pb^{II} 盐溶液 pH 值的增高, 发生水

²⁶ W. B. White and R. Ray, Phase relations in the system lead-oxygen. *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 242~7 (1964) and references therein.

²⁷ J. S. Anderson and M. Sterns, The intermediate oxides of lead, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **11**, 272~85 (1959).

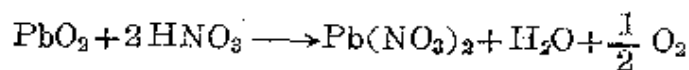
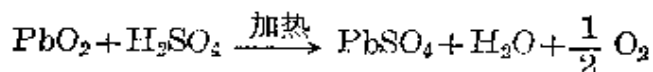
解及缩合作用, 如 $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$ (图 10.12)。

铅的氧化物^{3, 6, 6a}

PbO 随制备方法不同而呈红色、桔黄色、黄色, 它具有两性, 易溶于酸或碱中。在制造玻璃时要大量用到 PbO , 因为当玻璃中含铅量较高时, 将使得它的密度较大、导热性较差、折光率较大(更为明亮)、稳定性及韧性增强。由于 Pb 置换了很易变化的碱金属离子, 还提高了玻璃的电容量, 使之能与云母的电容量相仿。 PbO 还可用于制取稳定的陶瓷釉与搪瓷(见 SnO_2)。 PbO 的另一个主要用途是做铅蓄电池(即作氧化铅, 也作“黑色氧化物”—— $\text{PbO} + \text{Pb}$)。电池极板上包含有不活泼的骨架, 在它上面涂一层 $\text{PbO}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 的糊状物, 在正极板上发生的是 PbO 氧化为 PbO_2 的反应, 在负极板上则发生的是 PbO 还原为 Pb 的反应。 PbO 的另一个用途是生产颜料 (§ 10.2.3)。1975 年美国生产氧化铅为 12.1 万吨, 同年生产的黑色氧化物为 33.3 万吨。

红铅(Pb_3O_4)的生产规模为每年 1.8 万吨, 主要用作表面覆盖层以防钢铁的腐蚀(以氧化-还原电势核实)。 Pb_3O_4 还用于制备铅化玻璃及陶瓷釉, 而且还大量用作天然及人造橡胶、塑料的活化剂、硫化剂、以及颜料。

PbO_2 是一强氧化剂, 除产生于蓄电池中之外, 人们还要生产它, 用来作化学药品生产中的氧化剂, 并用作染料、火柴、烟火中的氧化剂。 PbO_2 还较多地用作聚合硫化物的交联剂以及高压避雷针。由于 Pb^{IV} 不稳定, PbO_2 在同酸作用时将释出 O_2 , 产生 Pb^{II} 盐。例如,



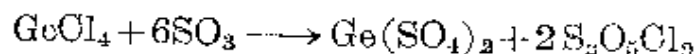
PbO_2 与热 HCl 反应产生类似的结果, 但与冷 HCl 作用则生成 PbCl_4 。 PbO_2 的商业性生产是采用 Pb_3O_4 的碱性悬浮液与 Cl_2 发生氧化反应, 产品以每块 90 公斤的块状销售。

Pb^{IV} 与其它金属的混合氧化物在工业技术领域具有大量应用, 其制备通常是采用 PbO_2 或 PbO , 与适当的氧化物、氢氧化物或含氧酸盐一起在空气中加热而成。形成的产物如 $\text{M}^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_3$, $\text{M}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 取决于所用的化学计量。混合氧化物中 CaPbO_3 越来越多地取代 Pb_3O_4 , 作为防止钢在盐水中生锈的底漆颜料。 Pb^{II} 的混合氧化物亦很重要。铁磁性氧

化物的化学式通常为: $\text{PbO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($n=6, 5, 2.5, 1, 0.5$), 它可由直接反应制得, 但事实表明它不具有象硬铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 那样的商业价值。相反, Pb^{II} 的一些混合氧化物的铁电性却引起人们很大的兴趣, 许多这样的化合物具有畸变的钙钛矿结构(图 21.4)。例如, 黄色的 PbTiO_3 (490°C 以下为铁电体), 无色的 PbZrO_3 (230°C) 及 PbHfO_3 (215°C , 反铁电体)。Pb 的其它化合物具有四方锆-青铜-型结构 (§ 23.3.4), 例如, PbNb_2O_6 (铁电体, 直至 560°C), PbTi_2O_6 (约 215°C)。在 § 3.5.1 已讨论过硬铁电体的作用形式及用途, 许多 Pb^{II} 铁电体具有较高的 Curie 温度, 在高温应用方面格外有用。

10.3.4 含氧酸的衍生物

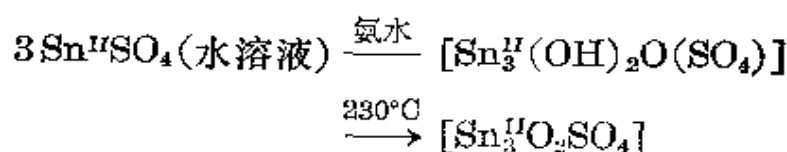
通常, Ge 的含氧酸盐不稳定、令人不感兴趣且无商业价值。当在醋酸酐中用 TiOAc 处理 GeCl_4 , 并将生成的溶液在低压下浓缩、冷却时, 就可分离出白色针状的四乙酸盐 $\text{Ge}(\text{OAc})_4$, 其熔点为 156°C 。在一个密封管中将 GeCl_4 与 SO_3 一起加热到 160°C 时, 将发生一个令人好奇的反应, 并产生不稳定的 $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$:



Sn^{II} 与 Sn^{IV} 的各种含氧酸盐已有很多报道, 人们还知道了一些碱式盐。尚不能制备出无水 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, 但如果用糊状的水合 $\text{Sn}(\text{II})$ 氧化物与 HNO_3 水溶液作用, 可制得碱式盐 $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$, 这一化合物中很可能含有齐聚阳离子 $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$, 这在 § 10.3.3 图中示意了出来。用无水 SnCl_4 与 N_2O_5 , ClNO_3 或 BrNO_3 反应可制得 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$, 这一化合物很容易使有机化合物氧化或硝化, 这可能是由于它能释放活性 NO_3 基所致。人们已对许多磷酸盐及磷酸配合物进行了描述, 关于 Sn^{II} 的典型例子有: $\text{Sn}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sn}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, SnP_4O_7 , $\text{KSn}(\text{PO}_4)_3$, KSnOPO_4 以及 $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{PO}_4)_2$ 。Sn(IV) 的次磷酸盐 $\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_4$ 是一种不寻常的化合物, 因为在强还原剂次磷酸根阴离子的存在下却含有 Sn(IV)。有人认为在 SnO 的次磷酸溶液中通入氧气,

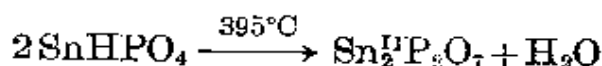
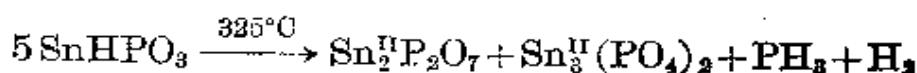
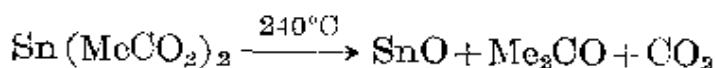
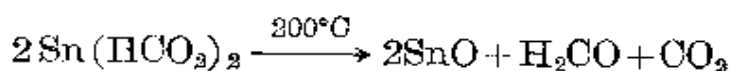
能析出无色晶体 $\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_4$, 是由于动力学的因素, 而且产物溶解度低的结果。

用热的稀 H_2SO_4 处理 SnO_2 可产生吸湿性的二水合物 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。在 Sn^{II} 体系中, SnSO_4 是一种稳定的无色化合物, 它可能是实验室中不含 Sn^{IV} 杂质的最便利的来源; 这一化合物很容易由 Sn 置换 CuSO_4 水溶液而得到。曾有一个时期人们认为 SnSO_4 具有与 BaSO_4 相同的结构, 但由于其阳离子大小差异较大, 且 Sn^{II} 具有形成畸变结构的倾向, 因此这不太可能。现在已经知道 $\{\text{SO}_4\}$ 基团以 $\text{O}-\text{Sn}-\text{O}$ 键相连为网络结构, 其中 Sn 主要与 3 个 O 原子配位(间距为 226 pm, $\text{O}-\text{Sn}-\text{O}$ 键角为 $77 \sim 79^\circ$), 其它的 $\text{Sn}-\text{O}$ 间距则大得多, 在 294~334 pm 范围内²⁸。人们还已知一些碱式硫酸盐与氧基硫酸盐:

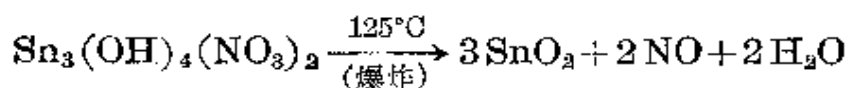
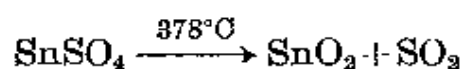
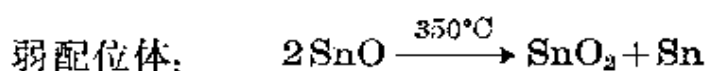


通常, 由 Sn^{II} 的含氧酸盐热分解得到的产物, 取决于含氧酸阴离子的配位强度。对于强配位体如甲酸盐、乙酸盐、亚磷酸盐, 将形成其它 Sn^{II} 化合物(经常是 SnO), 而对于次强配位体如硫酸盐、硝酸盐, 则在内部发生氧化反应, 形成 SnO_2 , 例如,

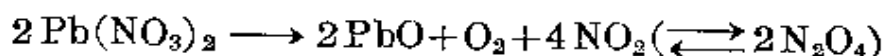
强配位体:



²⁸ J. D. Donaldson and D. C. Puxley, The crystal structure of tin(II) sulfate, *Acta Cryst.* **28B**, 864~7(1972).



铅的大多数含氧酸衍生物是 Pb^{IV} 化合物, 尽管也有已为人们所熟知的 $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, 这种 Pb^{IV} 化合物广泛用作有机化学中的选择性氧化剂²⁹。 $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ 是由冰醋酸处理 Pb_2O_4 产生的, 是无色的、对湿气敏感的晶体。在干燥的条件下 $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ 也是稳定的, 它可通过浓硫酸作用在 $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ 上, 或用铅电极电解 H_2SO_4 来制备。人们熟知 PbSO_4 常是作为硫酸根质量分析中的沉淀(它在 25°C 时的溶解度为 $4.25 \text{ mg}/100 \text{ ml}$); 同样地, PbSeO_4 不溶于水。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 却相反, 它在水中易于溶解(0°C 时溶解度为 $37.7 \text{ g}/100 \text{ ml}$, 100°C 时为 $127 \text{ g}/100 \text{ ml}$)。二醋酸铅也易溶于水(在 0°C 和 50°C 时溶解度分别为 $19.7 \text{ g}/100 \text{ ml}$, $221 \text{ g}/100 \text{ ml}$)。这两种化合物在湿法制 Pb 化合物中广为应用, 只要将 PbO 溶解在相应的酸水溶液中即可制得。已知有多种碱式硝酸盐和醋酸盐。在 400°C 以上对无水 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 进行热分解是产生 N_2O_4 的惯用方法 (§ 11.3.6):



其它重要的 Pb^{IV} 盐有碳酸盐、碱式碳酸盐、硅酸盐、磷酸盐、高氯酸盐, 但几乎不涉及新的化学³。 PbCO_3 以白铅矿形式存在; 它的制备是用 CO_2 与铅的硝酸盐或醋酸盐作用, 在 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或 Na_2CO_3 的存在下, 形成浓密的白色沉淀。在这一过程中需注意保

²⁹ R. N. Butler, Lead tetra-acetate, Chap. 4 in J. S. Pizey (ed.), *Synthetic Reagents*, Vol. 3, pp. 278~419, Wiley, Chichester, 1977.

持低温,以避免形成碱式碳酸盐 $\sim 2\text{Pb}(\text{CO}_3) \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 。这些化合物过去多用为颜料(白铅),但现在白颜料大量地被具有更强的覆盖力及更低的毒性的物质如 TiO_2 所取代。例如在美国,1962年至1975年间,碱式碳酸铅的年产量由1.42万吨降到3070吨。溶解性很强的高氯酸盐[甚至更强的四氟代硼酸盐 $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$]大量用作电镀液,它使铅镀在各种金属部件上以防锈蚀或增其润滑性。人们通过对 Pb^{II} 的含氧酸盐的研究,看清了阳离子电荷与其水溶性的紧密联系。

10.3.5 其它无机化合物

Ge, Sn, Pb的许多其它无机化合物几乎无须特作说明。已见报道了很多 Sn^{IV} , Pb^{IV} 及 Pb^{II} 的伪-卤素衍生物,例如,氰化物、叠氮化物、异氰酸盐、异硫氰酸盐、以及醇盐^{24,30}。

已经知道了全部的九种硫族化合物 MX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)。 GeS 与 SnS 很有趣,它们具有与等电子的黑磷相似的层状结构(图12.5)。 GeS 是由过量的 H_3PO_3 还原新生成的 GeS_2 沉淀,再经减压蒸馏将红棕色非晶态产物提纯而获得。 SnS 通常是由 Sn^{II} 盐产生硫化物沉淀来制备。 PbS 大量存在为暗黑色的方铅矿,它是Pb的主要矿物(§10.2.1),并同 PbSe , PbTe , SnTe 一样,具有立方 NaCl 型结构。纯的 PbS 可由元素单质直接反应,或由硫脲与 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 作用来制取。它的纯态是一种本征半导体,当掺入杂质或化学计量不平衡时,它将具有 n -型或 p -型半导体的性质(§9.2.3)。 PbS 也象 PbSe 、 PbTe 一样,是光导体①,对红外射线是最敏感的检测器之一;这些化合物中的光电压效应还广泛用

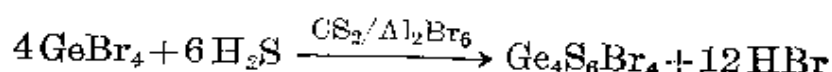
³⁰ E. W. Abel, Tin, Chap. 17 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, pp. 49~104, Pergamon Press, Oxford, 1973.

① 这三个化合物随着分子量增大而颜色变浅,这一点颇为独特。 PbS 为黑色、 PbSe 为灰色、 PbTe 则为白色。

于光电池中,例如,可将 PbS 用于制做照像曝光表。

对于硒类化合物,当 H_2Se 通入 GeCl_2 水溶液中时,产生深棕色的沉淀 GeSe (其熔点为 861°C)。 SnSe 是一种灰蓝色固体,直接由元素的单质在 350°C 以上化合而成 (其熔点为 861°C)。 PbSe (熔点 1075°C) 可采用 PbCl_2 与 H_2Se 作用后挥发出来,或在有机溶剂中用 PbEt_4 与 H_2Se 反应,或在电炉中用 H_2 或 C 还原 PbSeO_4 来制备。半导体器件中用的薄膜则通常要由 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 与硒脲 $(\text{NH}_2)_2\text{CSSe}$ 反应产生。制备碲类化合物最好是由 Ge , Sn , Pb 与化学计量相当的 Te 一起加热。

包括 GeS_2 , GeSe_2 , Sn_2S_3 及 SnSe_2 在内的其它已被描述过的硫族化合物,并没有引入新奇的化学或结构原理。最近,通过表面上看来直接的反应制出了 Ge 的第一个硫代卤化物:



这种未预料到的配合物已被分离出来,是一种几乎无色的,可在空气中稳定存在的粉末。对其单晶进行 X-射线分析表明,这种化合物的分子具有类金刚石结构,见示意图 10.9³¹。它与“等电子的”化合物 P_4O_{10} 的结构很相象(图 12.9)。

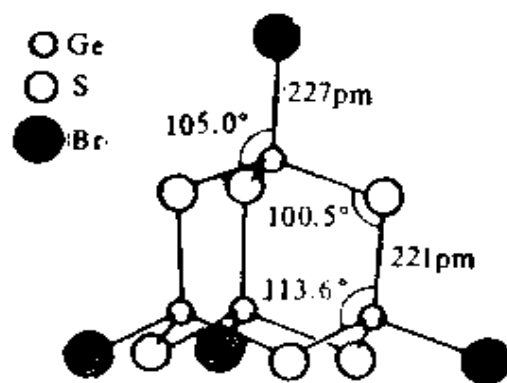


图 10.9 $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$ 的分子结构及原子间距

最近又一个令人兴奋的发展是首次分离出二价 Ge , Sn , Pb 的稳定单体 2-配位化合物。在四氢呋喃中用二叔丁基酚锂衍生物与相应的氯化物 MCl_2 作用,产生一系列高产率的黄色

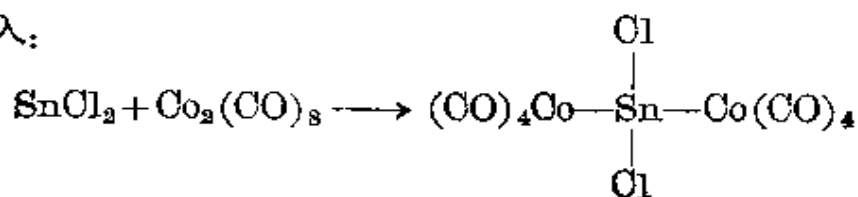
³¹ S. Pohl, The first sulfide halide of germanium. *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **15**, 162 (1976).

(Ge^{II}, Sn^{II})、红色(Pb^{II})化合物M(OAr)₂^{31a}。在M(OC₆H₂Me-4-Bu^t-2, 6)₂中的O—M—O键角为: Ge 92°; Sn 89°。将MCl₂与LiNBu^t₂进行类似反应, 产生不太稳定的二叔丁基氨基化物单体, Ge(NBu^t₂)₂ (桔黄色) 及Sn(NBu^t₂)₂ (栗色)^{31b}; 类似的[Ge{NMe₂(CH₂)₃CMe₂}₂]较稳定, 该化合物中键角稍大(N—Ge—N角为111°), Ge—N键长也稍长些(189 pm)。

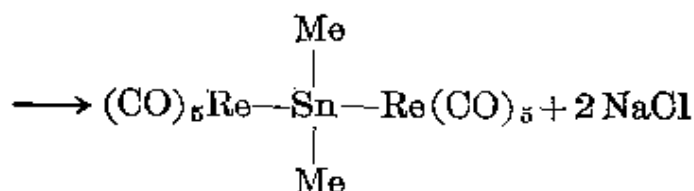
10.3.6 金属-金属键及原子簇

第IV族元素的耦合已在§9.3.4~§10.2.3中讨论过了, 在§10.3.7中将作进一步的举例说明。另外, 对于锡有多种合成路线可与异种原子形成金属-金属键的情况示意如下:

插入:



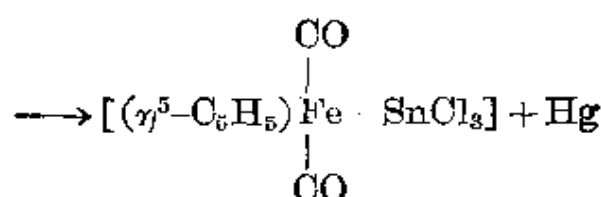
置换: $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 + 2\text{NaRe}(\text{CO})_5$



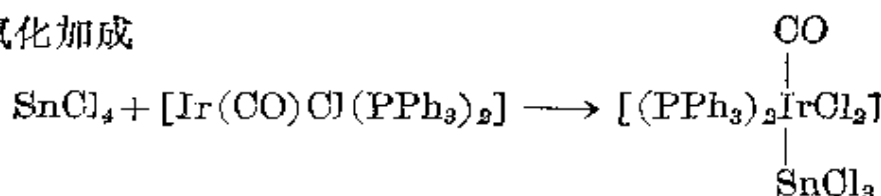
消除: $\text{SnCl}_2 + [\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{HgCl}]$

^{31a} B. Cetinkaya, I. Gümrükcü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers, and M. J. Zaworotko, Bivalent germanium, tin, and lead 2, 6-di-*tert*-butylphenoxides and the crystal and molecular structures of [M(OC₆H₂Me-4-Bu^t-2,6)₂] (M=Ge or Sn), *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2088~9 (1980).

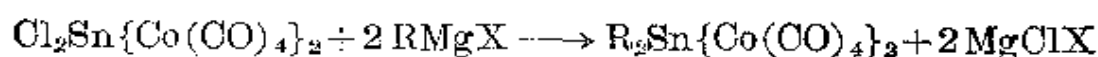
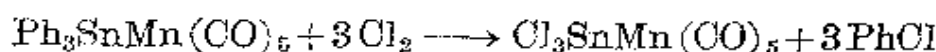
^{31b} M. F. Lappert, M. J. Slade, J. L. Atwood, and M. J. Zaworotko, Monomeric, coloured germanium(II) and tin(II)-di-*t*-butylamides, and the crystal and molecular structure of [Ge{NMe₂(CH₂)₃CMe₂}₂], *JCS Chem. Comm.* **1980**, 621~2.



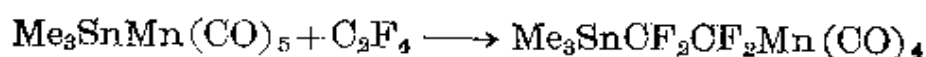
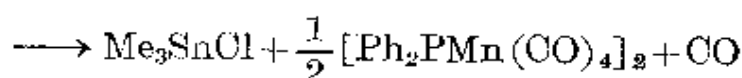
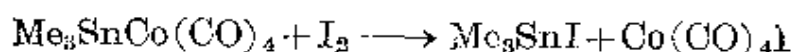
氧化加成



在图 10.10 中列出了一些典型的例子，其特点是 Sn 都以四面体配位³⁰。已知一些 Sn—M 键保持不动的反应，例如，



其它一些则发生裂解，例如，



Pb—M 的类似化合物也已被确定，但范围不那么广泛²⁴。例如有：
 $[\text{Ph}_2\text{Pb}\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2]$ ， $[\text{Ph}_2\text{PbRe}(\text{CO})_5]$ ， $[\text{Ph}_2\text{Pb}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2]$ ，
 $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{PbPh}_3)_2]$ ， $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{PbEt}_3)_2]$ 以及环状二聚物
 $[(\text{CO})_4\text{Fe—PbEt}_2]_2$ 。这些化合物如与卤素反应，将使 Pb—M 键
 断开。

早在 1930 年以来，人们就已经知道在液氨中用 Na 还原 Ge，Sn，Pb 将产生 IV 族多原子的金属阴离子，采用乙二胺可以将晶态化合物分离出来。例如， $[\text{Na}_4(\text{en})_5\text{Ge}_9]$ 和 $[\text{Na}_4(\text{en})_7\text{Sn}_9]$ 。最近，通过采用多基穴状配体 $[\text{N}\{(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\}_3\text{N}]$ (图

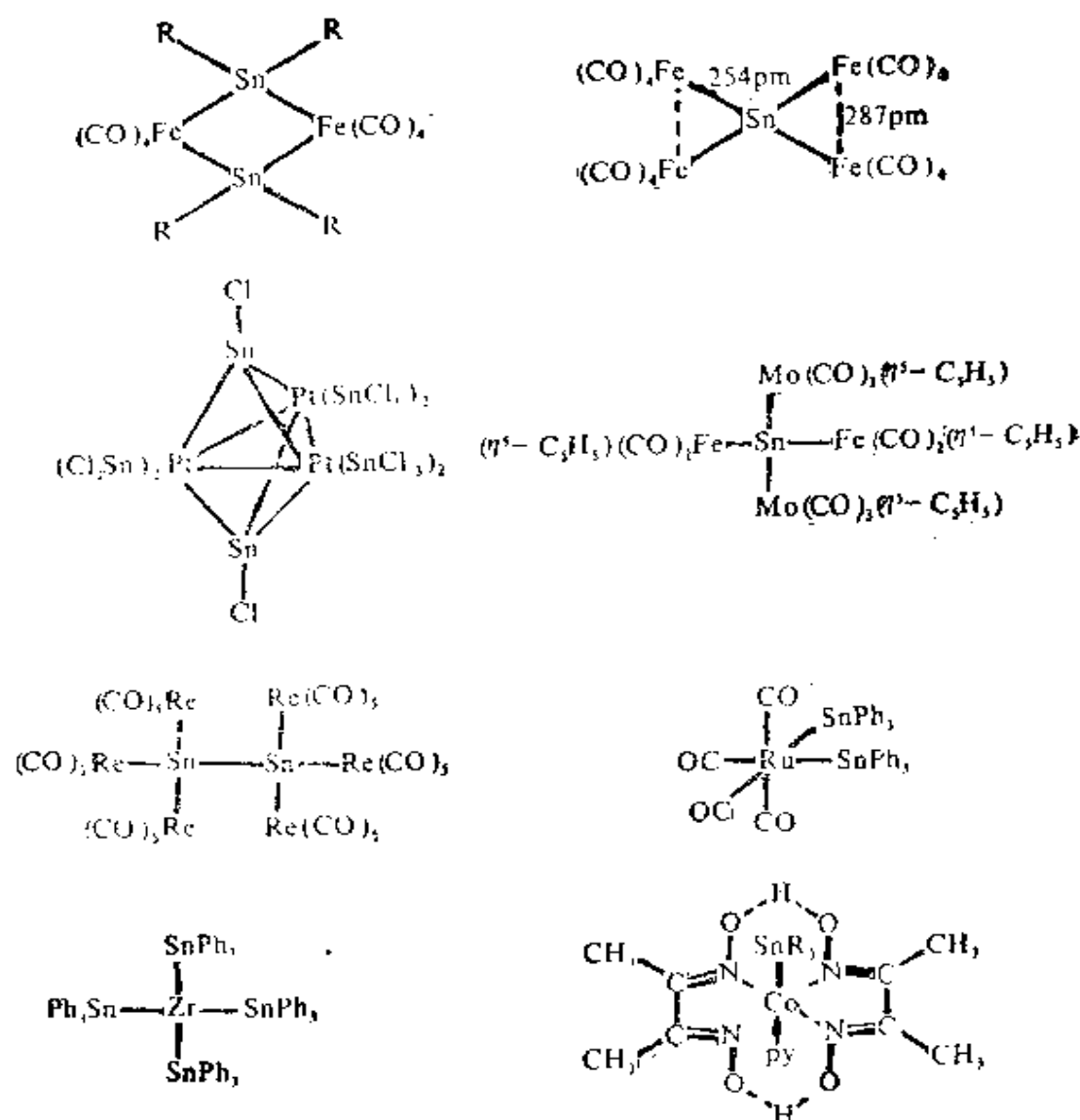


图 10.10 含有锡-过渡金属键的金属链和金属簇示例

4.13) 的方法, 在这方面的合成取得了戏剧性的进展³²。在乙二胺中使穴配体与合金 $\text{NaSn}_{1.7\sim 1.7}$ 及 $\text{NaPb}_{1.7\sim 2}$ 反应, 将产生含有 D_{3h} 簇阴离子的红色晶体盐类 $[\text{Na}(\text{穴配体})]_2^+ [\text{Sn}_5]^{2-}$ 及 $[\text{Na}(\text{穴配})$

³² P. A. Edwards and J. D. Corbett, Synthesis and crystal structures of salts containing the pentaplumbide(2-) and pentastannide(2-) anions, *Inorg. Chem.* **16**, 903~7 (1977). J. D. Corbett and P. A. Edwards, The nonastannide (4-) anion Sn_8^{4-} —a novel capped antiprismatic configuration (O_{4h}), *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3313~17 (1977).

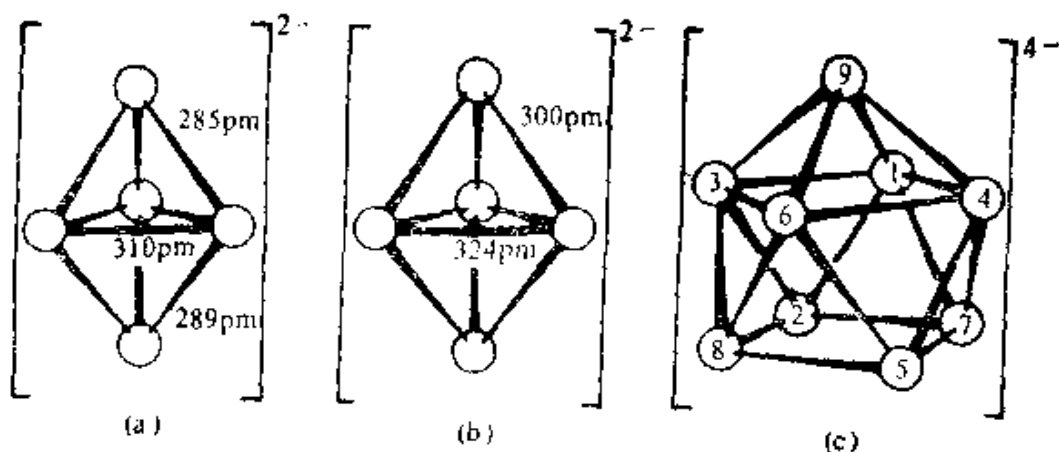


图 10.11 聚锡和聚铅阴离子的结构

(a) $[\text{Sn}_5]^{2-}$ 的略微畸变的 D_{3h} 结构 (b) $[\text{Pb}_5]^{2-}$ 的 D_{3h} 结构 (c) $[\text{Sn}_9]^{4-}$ 的独特的 C_{4v} 结构

[除了上边的略长些的四方形(1, 3, 6, 4)中 Sn—Sn 距离在 319~331 pm 范围内, 其余的 Sn—Sn 距离均为 295~302 pm; 在两个平行的四边形内, 角度均为 $90^\circ(\pm 0.8^\circ)$ 。]

位)] $^{\frac{1}{2}}[\text{Pb}_5]^{2-}$, 示于图 10.11 中。如果设想每一个 Sn 原子或 Pb 原子都有一对非成键电子对, 那么 M_5^{2-} 原子簇就如同 $[\text{B}_5\text{H}_5]^{2-}$ 一样 (§ 6.4.2), 具有 12 个网络成键电子, 此阴离子还与人们熟知的阳离子 $[\text{Bi}_5]^{3+}$ 为等电子。与此类似, 合金 $\text{NaSn}_{2.25}$ 在乙二胺中与穴配体作用, 可产生暗红色晶体 $[\text{Na}(\text{穴配体})]^{\frac{1}{2}}[\text{Sn}_9]^{4-}$ 。此阴离子是 C_{4v} 单帽正方反棱柱的第一个例子 (见图 10.11), 它与等电子的阳离子 $[\text{Bi}_9]^{5+}$ 的 D_{3h} 结构不同。在 $\text{Bi}^+[\text{Bi}_9]^{5+}[\text{HfCl}_6]^{2-}$ (图 13.29) 中, $[\text{Bi}_9]^{5+}$ 的结构特点是三帽三角棱柱, 与 $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ (§ 6.4) 的结构一样。在氨水中能稳定存在的鲜绿色的 $[\text{Pb}_9]^{4-}$, 人们至今尚未能借助形成穴配合物阳离子的方法将它分离出来。

原子簇的几何构型依赖于电子数, 在乙二胺中 KGe 与穴配体反应可制出深红色晶体 $[\text{K}(\text{穴配体})]^{\frac{1}{2}}[\text{Ge}_9]^{2-}[\text{Ge}_9]^{4-} \cdot 2.5\text{en}$ 化合物, 对它进行结晶学研究, 可以很好地表现出电子数的影响来。 $[\text{Ge}_9]^{4-}$ 具有单帽四方-反棱柱的 C_{4v} 结构 [图 10.11(c)], 而 $[\text{Ge}_9]^{2-}$ 少两个电子, 则是采取畸变的 D_{3h} 结构, 显然它是由三帽

三角棱柱 (§ 6.4) 演变过来的^{32a}。这一领域在当今非常活跃, 正如文献发表它的合成和结构成果所证明的, 它是很受人们重视的领域。文献上有关于 Ge_4^{2-} 和 Sn_4^{2-} 的研究^{32b, 32c}, 以及关于三帽三角棱柱 TlSn_8^{3-} ^{32d}, 双帽四方-反棱柱 TlSn_9^{3-} ^{32d}, 还有关于 $\text{Sn}_{9-x}\text{Ge}_x^{4-}$ ($x=0\sim9$) 及 $\text{Sn}_{9-x}\text{Pb}_x^{4-}$ ($x=0\sim9$) 巢状系列^{32e} 的研究, 对于这些多金属原子簇阴离子的许多理论研究也已有文献发表^{32f}。

在 § 10.3.3 已经提到, 由 Sn^{II} 化合物水解产生聚合原子簇化合物 $[\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ 。 Pb^{II} 化合物水解也将产生聚合物, 例如, 将 PbO 溶于 HClO_4 水溶液中, 而后小心加入碱, 就形成 $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}[\text{ClO}_4]_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。簇阳离子包括由 Pb 原子构成共用面的

^{32a} G. H. E. Belin, J. D. Corbett, and A. Cisar, Homopolyatomic anions and configurational questions. Synthesis and structures of the nonagermanide (2-) and nonagermanide (4-) ions $[\text{Ge}_9]^{2-}$ and $[\text{Ge}_9]^{4-}$, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7163~9 (1977).

^{32b} S. C. Critchlow and J. D. Corbett, Stable homopolyatomic anions: the tetrastannide (2-) and tetragermanide (2-) anions, Sn_4^{2-} and Ge_4^{2-} . X-ray crystal structure of $[\text{K}^+(\text{crypt})]_2\text{Sn}_4^{2-}$ en, *JCS Chem. Comm.*, 1981, 236~7.

^{32c} M. J. Rothman, L. S. Bartell, and L. L. Lohr, Prediction of fluxional behaviour for Sn_4^{2-} in solution. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2482~3 (1981).

^{32d} R. C. Burns and J. D. Corbett, Heteroatomic polyanions of the post transition metals. The synthesis and structure of a compound containing TlSn_8^{3-} and TlSn_9^{3-} with a novel structural disorder. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2804~10 (1982).

^{32e} R. W. Rudolph and W. L. Wilson, Naked-metal clusters in solution 4. Indications of the variety of cluster species obtainable by extraction of Zintl phases: Sn_4^{2-} , TlSn_8^{3-} , $\text{Sn}_{9-x}\text{Ge}_x^{4-}$ ($x=0\sim9$), and SnTe_4^{4-} , *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2480~1 (1981). and references therein.

^{32f} L. L. Lohr, Relativistically parameterized extended Hückel calculations. 5. Charged polyhedral clusters of germanium, tin, lead, and bismuth atoms, *Inorg. Chem.* **20**, 4229~35 (1981); R. C. Burns, R. J. Gillespie, J. A. Barnes, and M. J. McGlinchey, Molecular orbital investigation of the structure of some polyatomic cations and anions of the main-group elements, *Inorg. Chem.* **31**, 799~807 (1982).

3 个四面体[见图 10.12(a)], 中间的四面体包围着唯一的氧原子, 6 个 OH 基处于两端四面体的面上³³。在整个簇内 Pb—Pb 间相互作用的程度尚未得到确定, 但已注意到“相邻” Pb 原子的距离在 344~409 pm 的范围内, 平均 381 pm, 这明显大于 Pb_6^{2-} 阴离子的原子间距。由中心的氧原子到围绕它的 4 个 Pb 原子的距离为 222~235 pm, 其它的 Pb—O(H) 间距在 218~267 pm 的范围内。这一结构应与 $[\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ 原子簇相比较 (§ 10.3.3), 其中的 Sn—Sn 间距也比图 10.11 聚锡阴离子中的大。

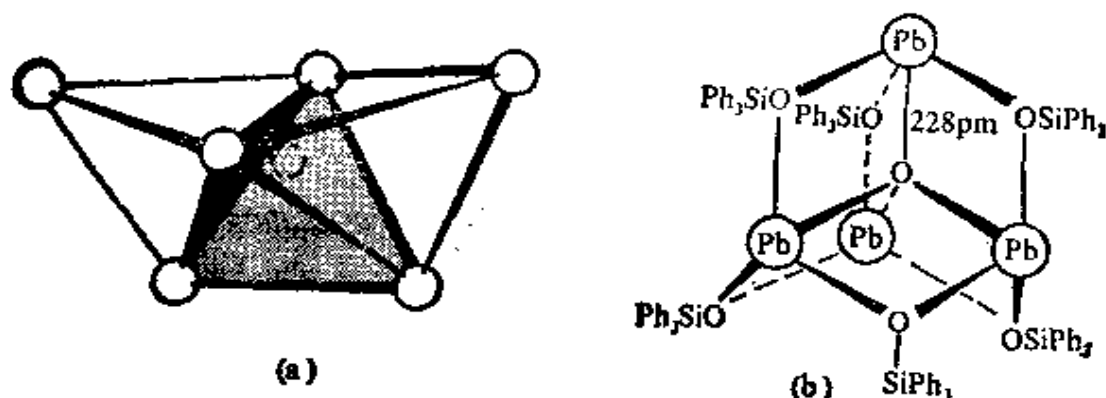


图 10.12 (a) 在 $\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6^{4+}$ 簇中, 三个共面的 Pb 原子四面体 (b) $[\text{Pb}_4\text{O}(\text{OSiPh}_3)_6]$ 的类-金刚烷结构
[(a) 白圈表示唯一的 4-配位 O 原子在中间四面体中心位置上 (b) 示出对于中心 O 原子的四重配位]

由 4 个 Pb^{II} 原子以四面体的形式包围独立的 O 原子而形成的另一种聚环结构, 是象无色的金刚石一般的配合物 $[\text{Pb}_4\text{O}(\text{OSiPh}_3)_6]$, 这种配合物是在 1:1 的苯溶剂中, 由 Ph_3SiOH 与 $[\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 反应得到的产物(图 10.14)。 Pb^{II} 周围的局部几何也值得注意: 它包含伪三角双锥配位, 其中桥端 OSiPh_3 基团占据了平伏的位置, 而顶端位置被唯一的 O 原子占据, 在轴向上有孤

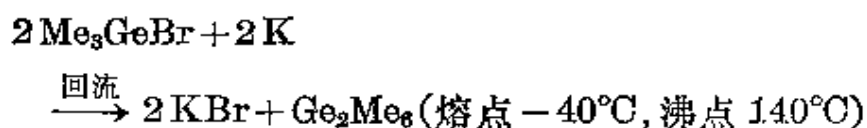
³³ T. G. Spiro, D. H. Templeton, and A. Zalkin, The crystal structure of a hexanuclear basic lead(II) perchlorate hydrate: $\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.* **8**, 856~61 (1969).

对电子^{33a}。

10.3.7 金属有机化合物^{34,35}

锗

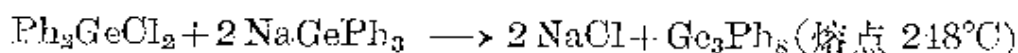
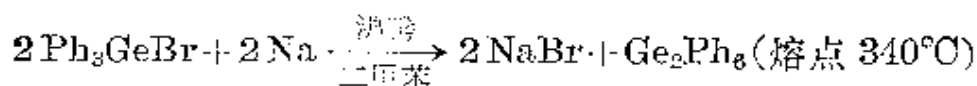
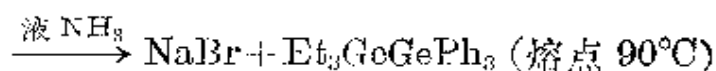
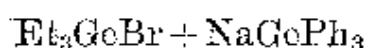
有机锗化学与有机硅化学非常相似,只是锗化合物比相应的Si化合物化学活性稍强、对热的稳定性稍差。表10.3对键能的比较,显示出Ge—O与Ge—H键比相应含Si的键弱,但尚算较强的键,而Ge—Ge键明显地较弱。Ge没有与C, O, N或其它任何元素通过 p_x-p_x 相互作用而形成双键的趋势(但有一些例外,将在下面讨论),且未能制出Ge^{IV}的有机化合物。锗有机化合物的合成路线与制有机硅化合物的路线(§9.3.7)相平行,几千种已知的锗烷中,大多数都可看作是 R_nGeX_{4-n} 或 Ar_nGeX_{4-n} 的衍生物,其中X=氢、卤素、伪卤素、OR等。这些化合物为挥发性的无色液体或固体。制备硅氧烷(§9.3.7)的类似物 $(-R_2GeO-)_n$ 的尝试表明,这两个体系是不同的;Me₂GeCl₂水解是可逆而不完全的;用汽油萃取[Me₂GeCl₂]的水溶液将产生环状四聚体[Me₂GeO]₄,这一化合物(熔点92°C)在水中为单体。有机二锗烷和有机多锗烷也可由标准路线制备出来,例如,



^{33a} O. Gaffney, P. G. Harrison, and T. J. King, The crystal and molecular structure of *adamanta*-(μ_4 -oxo-hexakis (μ -triphenylsiloxy) tetralead(II)), *JCS Chem. Comm.* 1980, 1251~2.

³⁴ G. E. Coates and K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. 1, 3rd edn., Chap. 4, Group IV: germanium, tin, and lead, pp. 375~509, Methuen, London, 1967.

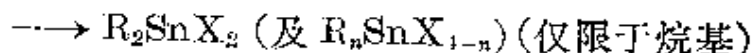
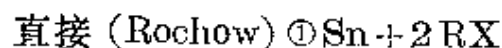
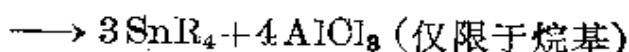
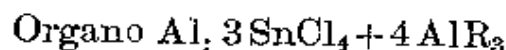
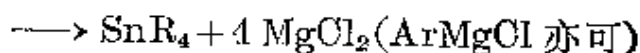
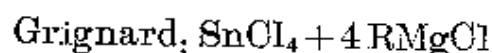
³⁵ D. Seyferth (ed.), *Organometallic Chemistry Reviews: Annual Surveys: Silicon, Germanium, Tin, Lead*, Journal of Organometallic Chemistry Library 4. 1977, 540 pp.; *ibid.* 6, 1978, 550 pp.; *ibid.* 8, 1979, 608 pp.



人们还制备出了环状有机锗化物 $(\text{GePh}_2)_n$ ($n=4, 5, 6$) 的晶体。通常, $\text{Ge}-\text{Ge}$ 键在室温下或较高温度下容易被 Br_2 裂解, 但这类化合物在不十分高的温度下不容易发生热裂解。化合物 Ge_2R_6 甚至可以在空气中蒸馏而无变化(就同 Si_2R_6 一样, 但与更活泼的 Sn_2R_6 不同), 且它不易发生水解或氨解。

锡

有机锡化合物比有机锗化合物的研究要广泛得多^{34, 35}。正如在专栏中所描述的那样, 许多有机锡化合物在工业上具有重要应用^{36, 36a}。它们都是采用标准技术合成的 (§ 5.3.5, § 7.3.6, § 9.3.7), 典型的方法有如下列几种:



³⁶ J. J. Zuckerman (ed.), *Organotin Compounds: New Chemistry and Applications*. Advances in Chemistry Series No. 157, 1976, 299pp. (A symposium of 19 reviews and original papers.)

^{36a} A. G. Davies and P. J. Smith, Recent advances in organotin chemistry, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **23**, 1~77 (1980). A review, mainly of the last 10 years, with 566 references (over 5000 papers are published annually on organotin chemistry).

① 例如, 用 MeCl 在 175°C , 有催化剂 CH_3I 及 NEt_3 存在下反应, 产率为 Me_2SnCl_2 (39%), MeSnCl_3 (6.6%), Me_3SnCl (4.6%)。

这三条路线都已用于工业规模的生产中, 其中 Grignard 路线(或等效的 Organo Li 试剂) 适合于实验室规模的制备。改进的 Wurtz 型反应 ($\text{SnCl}_4 + 4 \text{RCl} \xrightarrow{8\text{Na}} \text{SnR}_4 + 8 \text{NaCl}$) 用得较少。 SnR_4 与 SnCl_4 竞争反应, 则很容易产生部分结合了卤素的化合物。用 LiAlH_4 还原 $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ 将产生相应的氢化物, C—O 双键和叁键上发生 Sn—H 化作用(即加成 Sn—H)。对于合成非对称或杂环有机锡化合物来说, 是个具有吸引力的路线。

有机锡化合物的用途

锡的金属有机化合物的应用之多, 是任何其它金属所无法比拟的。1849 年便制出了第一个有机锡化合物, 但只是在最近才发展起对这类化合物的大规模应用。的确, 自 1950 年以来有机锡化合物的世界产量增加 600 多倍:

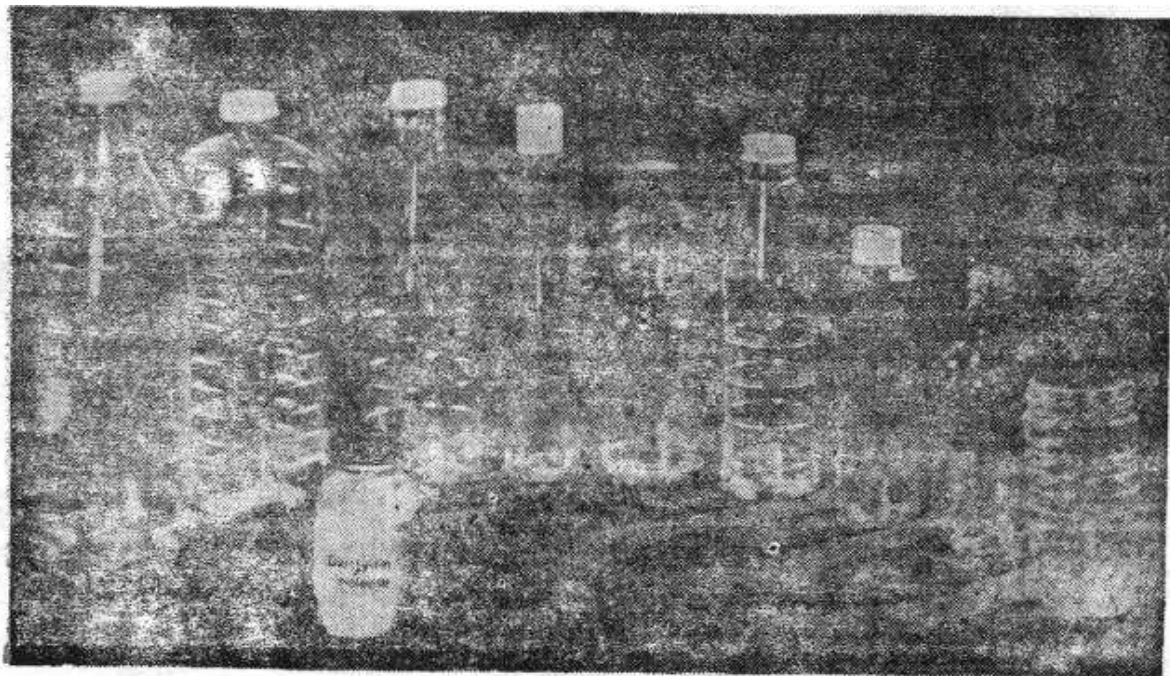
年度	1950	1960	1965	1970	1975	1978
年产吨数	<50	2000	5000	15000	25000	30000

有机锡化合物最主要的用途(占质量 66%) 是作 PVC 塑料的稳定剂, 如果在卤代聚合物中没有加入有机锡化合物, 就会在受光照、受热时迅速发生降解, 或与氧反应而褪色、变脆。最有效的稳定剂是 R_2SnX_2 , 其中 R 为烷基(典型的是正辛基), X 为月桂酸根、顺丁烯二酸根等。顺-丁烯二酸锡聚合物 $[\text{Oct}_2\text{Sn}-\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}]_n$ 及 $S, S'-2-(2\text{-辛基巯基乙酸异辛酯})\text{Oct}_2\text{Sn}\{\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OOct}\}_2$ 已证明可用在食品包装要求的无色、无毒、高度透明的塑料中(见照片 10.1)。有机锡化合物之所以具有稳定剂的效能, 人们认为是由于(i) 它能把聚合物中活泼的 Cl 变换为它所带的阴离子基团 X, 从而避免了脱除氯化氢的反应发生, (ii) 它与 HCl 反应, 从而除去了产生的 HCl, 否则 HCl 会催化进一步的脱除反应, (iii) 它起着抗氧化剂的作用, 可防止大气中的 O_2 使聚合物断裂。

有机锡化合物的另一个主要用途, 是作室温下硅氧烷橡胶的“硫化”处理剂。最常用的三种化合物是 Bu_2SnX_2 , 其中 X 为醋酸根, 2-己酸乙基酯, 或月桂酸根。这三种化合物, 还可用来催化醇与异氰酸酯的加成以生产聚氨酯。

有机锡化合物的下一个主要用途(30%)是作农业上的生物杀伤剂用,在此,三元有机锡化合物是最活跃的物质。目前,世界上粮食谷物中 1/3 以上都被诸如霉菌、细菌、昆虫或杂草损耗掉,因此有机锡化合物的这一应用的重要性是很容易使人理解的。有机锡化合物的优点是它的毒害作用具有选择性,对高等生物(哺乳类)几乎没有危险。另外,它的无机分解产物是完全没有毒性的。 Bu_3SnOH 与 Ph_3SnOAc 可控制真菌的生长,如在土豆虫害及甜菜、花生、稻米上感染的菌类,还可消灭苹果树、梨树上少量的红蜘蛛。其它的 R_3SnX 在控制虫害方面很有效,既可杀虫也可杀蛹。另外, $\text{O}(\text{SnBu}_3)_2$ 是优异的木材保存剂,其衍生物 $\text{Ph}_3\text{Sn}-$ 与 $(\text{环己基})_3\text{Sn}-$ 也能起同样的作用。类似的应用是作木质船壳的船体防污剂:在油漆中如含 $\text{Bu}_3\text{Sn}-$ 或 $\text{Ph}_3\text{Sn}-$ 衍生物,则这些基团将被缓慢释放出来,长期保护着船体底部不受贝属动物附着、或被蛀船虫、凿船虫所侵袭。对纤维素与毛织品也可起到防菌类及蠹虫侵蚀的作用。 R_3SnX 还可用作抑菌剂以控制纸及木浆生产中的沉渣。

最近在日本,人们用 Me_2SnCl_2 代替 SnCl_4 在玻璃表面覆一层 SnO_2 薄膜,因为 Me_2SnCl_2 是一种无腐蚀性的固体,比较好用。在 450°C 以上用 Me_2SnCl_2 处理玻璃(或陶瓷)的表面,然后,依据所生成的氧化物薄膜的厚度,玻璃可变坚韧,表面抗刮刻、可有光泽、或具导电性(§ 10.3.3)。



照片 10.1 这些食品瓶罐表明了含二辛基锡化合物的坚韧的 PVC 有着优异的透明度(承国际锡研究学院的许可)

大多数有机锡化合物可看作是 $R_n\text{Sn}^{\text{IV}}\text{X}_{4-n}$ ($n=1\sim 4$) 的衍生



照片 10.2 海水浸泡试验表明了抗腐蚀油漆对抵抗海生物的有效性——未处理的板面被海生物厚厚地覆盖上了 (International Red Hand Marine Coatings)

物,甚至象 SnR_2 或 SnAr_2 。这样一些化合物事实上也是环状齐聚物 $(\text{Sn}^{\text{IV}}\text{R}_2)_x$ 。四有机锡烷的物理性质与那些相应的碳氢烷或四有机硅烷非常相近,只是密度更高、折射率更大,等等。它们是单体且具有挥发性的无色液体或固体。在通常条件下四有机锡烷不发生水解或氧化,但被点燃时会燃烧生成 SnO_2 , CO_2 及 H_2O 。卤素或其它试剂可很容易地将 $\text{C}-\text{Sn}$ 键断开,这随着有机基团的性质而变,活泼性递增顺序为: 丁基(最稳定) < 丙基 < 乙基 < 甲

基 < 乙烯基 < 苯基 < 苄基 < 烯丙基 < CH_2CN < $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$ (最不稳定)。在混合有机锡烷系统中 $\text{Sn}-\text{O}$ 键的不稳定性及其容易发生重新分布的性质阻碍了早期的人们制备具光学活性的锡化合物,仅在1971年才合成出第一个4-配位 Sn 化合物,并进行了分离和判定,即 $[\text{MeSn}(4\text{-甲氧苯甲酰})(1\text{-萘基})\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})\text{Me}_2\}]^{37}$, 其中金属是唯一的手性中心。

³⁷ M. Gielen, From kinetics to the synthesis of chiral tetraorganotin compounds, *Acc. Chem. Res.* **6**, 198~202(1973)。

在 SnR_4 与烷基间借助于桥键相联(这是 I~III 族许多金属有机化合物的显著特点)这种迹象,却一点也没有观察到。以通式 R_3SnX 或 R_2SnX_2 的化合物都与 X-基有着较强的桥键联系,从而将 Sn 的配位数提高到 5, 6 甚至 7。正如所料,在这方面 F 的作用比其它卤素更为有效(为什么?)。例如, Me_3SnF 具有链状结构,甲基围绕着 Sn, 配位呈三角锥形式 [见图 10.13(a)①]; Me_2SnF_2 是以八面体 Sn 与 F 桥键构成层状结构,反式的 Me 基处于层的上方和下方,象在 SnF_4 (§ 10.3.2) 中那样; 在 Me_2SnCl_2 中,桥键较弱,导致结构畸变较大,见图 10.13(b)。与之相反, O 原子甚至比 F 要更为有效,在许多种 $\text{R}_3\text{SnOR}'$ 与 $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OR}')_2$ 化合物中,经 X-射线研究表明,以 4 配位与 Sn 结合的只有 1, 4-

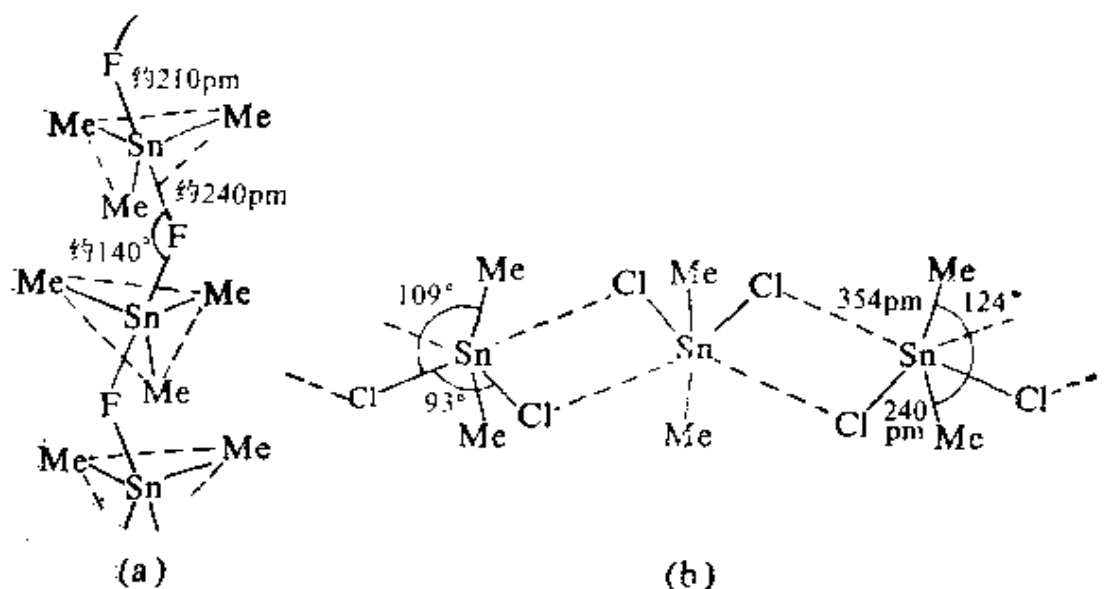


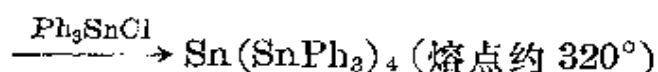
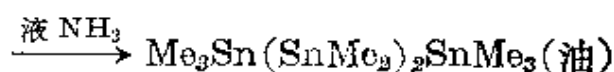
图 10.13 (a) Me_3SnF 的晶体结构 (b) Me_2SnCl_2 的晶体结构
(示出了通过 $\text{Sn}-\text{X}\cdots\text{Sn}$ 键聚合的倾向)

① 挥发性的 Me_3SnCl 化合物(熔点 39.5°C , 沸点 154°C)在低温下具有类似的结构^{37a}, 而 Ph_3SnCl 和 Ph_3SnBr 在晶体中是单体分子。

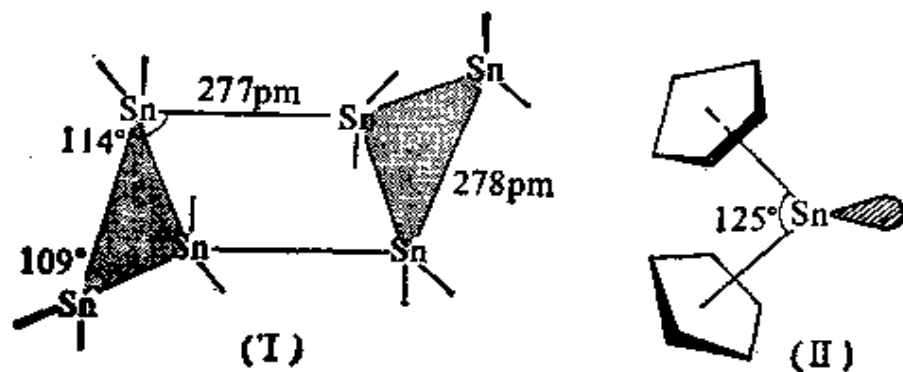
^{37a} M. B. Hossain, J. L. Lefferts, K. C. Molloy, D. van der Helm, and J. J. Zuckerman, The crystal and molecular structure of trimethyltin chloride at 135K. A highly volatile organotin polymer, *Inorg. Chim. Acta* **36**, L409~L410 (1979).

$(\text{Et}_3\text{SnO})_2\text{C}_6\text{Cl}_4$ 和 $[\text{Mn}(\text{CO})_5\{\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_4(\text{OSnPh}_3)\}]$, 这可能是由于配体体积庞大所致。

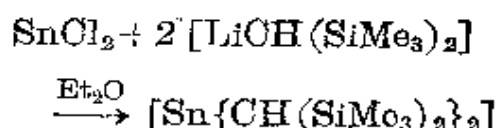
在有机锡化学中耦合已得到确认, 采用标准方法即可很容易地制出二锡烷衍生物 (参见 Ge 有机化合物)。它们比有机二锗烷更为活泼; 例如, Sn_2Me_6 (熔点 23°C) 在空气中于其沸点 (182°C) 时燃烧, 在室温下缓慢吸收氧气而产生 $(\text{Me}_2\text{Sn})_2\text{O}$ 。制备聚锡烷的路线是:



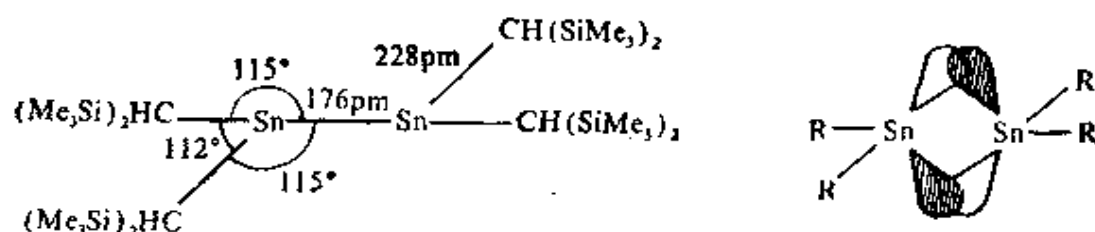
环-二烷基锡烷(IV)也很容易制备, 例如, Me_2SnCl_2 与 Na/液氨反应, 就生成环- $(\text{SnMe}_2)_6$ 及非环 $\text{X}(\text{SnMe}_2)_n\text{X}$ ($n=12\sim 20$)。若将 Et_2SnH_2 溶于甲苯/吡啶中, 几乎可定量地生成环- $(\text{SnEt}_2)_6$ 黄色晶体, 在有少量 Et_2SnCl_2 的存在下, 于 100°C 时发生催化脱氢。同样地, 在不同条件下还可制出如下一些化合物³⁴: $(\text{SnEt}_2)_6$, $(\text{SnEt}_2)_7$, $(\text{SnBu}_2)_4$, $(\text{SnBu}_2)_5$, $(\text{SnBu}_2)_6$ 及 $(\text{SnPh}_2)_5$ 。这些化合物都是很活泼的黄色或红色的油或固体。无色的六聚物 $(\text{SnPh}_2)_6$ 的晶体结构表明, 它是以椅式构象 (I) 存在的, 其 Sn—Sn 原子间距与 $\alpha\text{-Sn}$ 中的原子间距 280 pm 很接近 (§ 10.2.4)。



确切的单体有机锡(II)化合物令人难以捉摸。由 NaC_5H_5 与 SnCl_2 在四氢呋喃中反应,生成熔点为 105°C 的白色晶体环-戊二烯化合物 $\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$,在气态时可能具有角状结构 II。当采用较大的配体时,能够使化合物趋于稳定 (§ 10.3.5)。根据这个原理,最近首次研制出了 2-配位及 3-配位的 Ge^{II} , Sn^{II} , Pb^{II} 的有机衍生物,例如³⁸,



得到的这种产物是对空气敏感红色晶体,其熔点为 136°C ,在苯中呈单体存在,其化学性质表现就象是“甲锡亚烷基($\text{H}_2\text{Sn}=\text{}$)₆”一样。它将 $\text{M}(\text{CO})_6$ 中的 CO 取代下来,产生桔黄色的 $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{SnR}_2)]$ 及黄色的 $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{SnR}_2)]$ 。相应的铅化合物 $[\text{Pb}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ 是紫色的。 $2[\text{LiOH}(\text{SiMe}_3)_2]$ 与 $[\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ 反应是一个置换路线的反应,与此类似的 $2[\text{LiOH}(\text{SiMe}_3)_2]$ 与 $[\text{Ge}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ 反应,产生黄色的 $[\text{Ge}\{\text{OH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ 晶体,熔点 180°C 。对 Sn 化合物的晶体结构测试表明,它在固态是以二聚形式存在,这可能是各个 Sn 原子上的孤对杂化轨道($\sim sp_x p_y$)上的电子进入相邻 Sn 原子上的“空” p_z 轨道上,从而形成了一个弱而弯折的双键,如下面示意图所示;这可解释 $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ 基团



³⁸ P. J. Davidson and M. F. Lappert. Stabilization of metals in low coordinative environment using the bis(trimethylsilyl)methyl ligand: coloured Sn^{II} and Pb^{II} alkyls, $\text{M}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, *JCS Chem. Comm.* 1973, 317. See also M. F. Lappert et al., *JCS Chem. Comm.* 1976, 261~2; *JCS Dalton* 1976, 2268~74, 2275~86, 2286~90.

以终端定向联到 Sn 原子上的原因。

铅³

铅的有机化学远不如 Sn 的那样广泛, 尽管人们已经知道的有机铅化合物已在 2000 种以上, 且 PbPh_4 的产量比任何其它单个的金属有机化合物都多。以实验室规模生产有机铅化合物的路线最好采用 LiR , RMgX 或 AlR_3 作用于 Pb(II) 化合物如 PbCl_2 , 或作用于 Pb(IV) 化合物如 R_2PbX_2 , R_3PbX 或 K_2PbCl_6 。在工业规模上, 大量用到 RX 与 Pb/Na 的合金反应, 另外可以 Pb 作阳极电解 RMgX , M^+BR_4^- 或 M^+AlR_4^- 。简单的四烷基化物是挥发性的单分子液体, 它可进行蒸气蒸馏而不发生分解; PbPh_4 (熔点 $227\sim 228^\circ\text{C}$) 在热力学上更为稳定, 它可在 240°C ($2.60\times 10^3\sim 2.67\times 10^3\text{ Pa}$) 时蒸馏出来, 但在 270°C 以上则发生分解, 二铅烷 Pb_2R_6 的稳定性就差多了, 而且除了热力学不稳定、化学性质又活泼的红色固体 $\text{Pb(PbPh}_3)_4$ 以外, 其它较高的聚铅烷都尚未为人所知。

随着金属 M 原子序数的增加, IV 族金属有机化合物的热稳定性降低, 这反映出 M—O 与 M—M 的键能在逐渐减小, 这也与 M 的大小逐渐增加有关。原子间距增大的序列见下表:

M	C	Si	Ge	Sn	Pb
MR_4 中的 M—O 间距/pm	154	194	199	217	227

与这个趋势相平行且相关联的是化学活性的增长趋势, 这是由于键极性的增大, 并且对能量上倾向的反应途径, 低能量空轨道的可用率增加, 这都进一步增大了化合物的反应活性。

值得指出的是, 当用 Pb^{II} 作为起始物来制备烷基和芳基的衍生物时, 得到的总是 Pb^{IV} 金属有机化合物。 Pb^{II} 金属有机化合物中仅有的较好地确定的例子是紫色的化合物 $\text{Pb}[\text{OH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 和环戊二烯化合物 $\text{Pb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 及其环甲基衍生物。象 Sn 的

类似物一样(见前段), $\text{Pb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 在气态时的结构特征是环戊二烯环互相不平行, 对 Pb 的角度为 $(135 \pm 15)^\circ$ 。已知有两种晶体形式, 斜方晶系的多晶型物具有少见的类链结构, 示于图 10.14³⁹; 一个 C_5H_5 处于二个 Pb 之间, 并与 Pb—Pb 矢量相垂直, 另外一个 C_5H_5 则只与一个 Pb 成键且距离较近。可以认为链状聚合物是由给定 Pb 原子上的孤对电子与其相邻(链) C_5H_5 环之间相互作用的结果。链中连续的两个 Pb 原子上两个相对的 sp^2 杂化轨道与 C_5H_5 基上的 σ 分子轨道(A_1'')发生重叠, 构成了三中心键, 这组成了一个成键轨道、一个非键轨道、还有一个反键分子轨道, 其中前两个轨道被充满, 而第三个是空轨道。

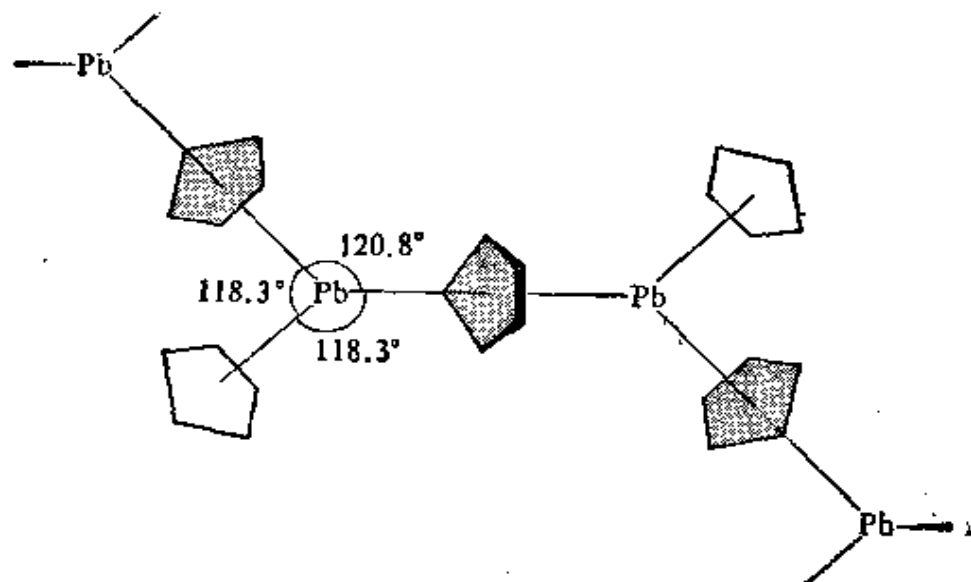


图 10.14 正交晶体 $\text{Pb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 的链状结构示意图

注图 10.14: 对于双重配位的 C_5H_5 环(阴影), $\text{Pb}-\text{C}_{av}$ 是 306 pm, 对于“端基” C_5H_5 环, $\text{Pb}-\text{C}_{av}$ 是 276 pm; 链内 $\text{Pb}\cdots\text{Pb}$ 间距为 564 pm。

另一个有机 Pb^{II} 化合物是 η^6 -苯配合物 $[\text{Pb}^{\text{II}}(\text{AlCl}_4)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, 其中 Pb^{II} 处于畸变的五角锥位置, 在轴向上一边

³⁹ O. Panattoni, G. Bombieri, and U. Oroato, Chain structure of the orthorhombic modification of dicyclopentadienyl-lead containing bridging π -cyclopentadienyl rings, *Acta Cryst.* **21**, 823~6 (1966).

为 Cl, 另一边为苯环的中心(见图10.15)。其它的 C_6H_6 为溶剂化分子, 它距金属较远。一个 $\{AlCl_3\}$ 基团以轴-赤道构象将 Pb 螯合, 另一个 $\{AlCl_3\}$ 与 Pb 螯合并以桥键与相邻的 Pb 原子相联而成链。一种 Sn^{II} 化合物也具有与此相同的结构。关于成键情况的讨论需参考原文⁴⁰。

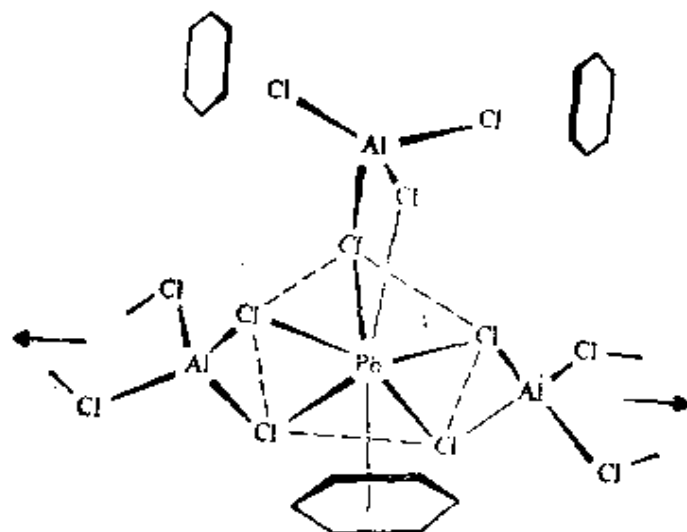


图 10.15 $[Pb^{II}(AlCl_3)_2(\eta^6-C_6H_6)] \cdot C_6H_6$ 链状结构示意图

[Pb—Cl 变化范围是 285 ~ 313 pm, Pb—C_{av}(键合) 311 pm, Pb—C_{6H₆} 的中心(键合) 277 pm.]

⁴⁰ A. G. Gash, P. F. Rodessier, and E. L. Amma, Synthesis, structure, and bonding of $\pi-C_6H_5Pb(AlCl_3)_2 \cdot C_6H_6$, *Inorg. Chem.* **13**, 2429~24 (1974). See also J. L. Lefferts, M. B. Hossain, K. C. Molloy, D. van der Helm, and J. J. Zuckerman, X-ray structure analysis of bis(O, O-diphenyl)dithio-phosphato)tin (II), a bicyclic dimer held together by $\eta^6-C_6H_6/Sn^{II}$ interactions, *Angew., chem.*, Int. Edn. (Engl.) **19**, 309~10 (1980).

为 Cl, 另一边为苯环的中心(见图10.15)。其它的 C_6H_6 为溶剂化分子, 它距金属较远。一个 $\{AlCl_3\}$ 基团以轴-赤道构象将 Pb 螯合, 另一个 $\{AlCl_3\}$ 与 Pb 螯合并以桥键与相邻的 Pb 原子相联而成链。一种 Sn^{II} 化合物也具有与此相同的结构。关于成键情况的讨论需参考原文⁴⁰。

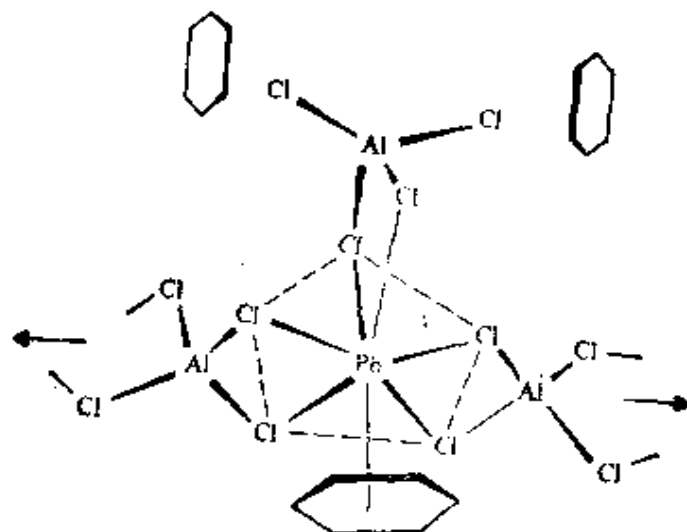


图 10.15 $[Pb^{II}(AlCl_3)_2(\eta^6-C_6H_6)] \cdot C_6H_6$ 链状结构示意图

[Pb—Cl 变化范围是 285 ~ 313 pm, Pb—C_{av}(键合) 311 pm, Pb—C_{6H₆} 的中心(键合) 277 pm.]

⁴⁰ A. G. Gash, P. F. Rodesiler, and E. L. Amma, Synthesis, structure, and bonding of $\pi-C_6H_5Pb(AlCl_3)_2 \cdot C_6H_6$, *Inorg. Chem.* **13**, 2429~24 (1974). See also J. L. Lefferts, M. B. Hossain, K. C. Molloy, D. van der Helm, and J. J. Zuckerman, X-ray structure analysis of bis(O, O-diphenyl)dithio-phosphato)tin (II), a bicyclic dimer held together by $\eta^6-C_6H_6/Sn^{II}$ interactions, *Angew., chem.*, Int. Edn. (Engl.) **19**, 309~10 (1980).

为 Cl, 另一边为苯环的中心(见图10.15)。其它的 C_6H_6 为溶剂化分子, 它距金属较远。一个 $\{AlCl_3\}$ 基团以轴-赤道构象将 Pb 螯合, 另一个 $\{AlCl_3\}$ 与 Pb 螯合并以桥键与相邻的 Pb 原子相联而成链。一种 Sn^{II} 化合物也具有与此相同的结构。关于成键情况的讨论需参考原文⁴⁰。

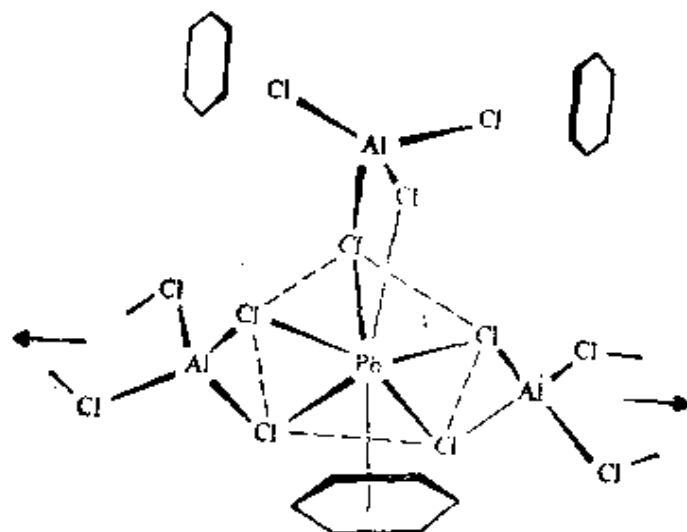


图 10.15 $[Pb^{II}(AlCl_3)_2(\eta^6-C_6H_6)] \cdot C_6H_6$ 链状结构示意图

[Pb—Cl 变化范围是 285 ~ 313 pm, Pb—C_{av}(键合) 311 pm, Pb—C_{6H₆} 的中心(键合) 277 pm.]

⁴⁰ A. G. Gash, P. F. Rodesiler, and E. L. Amma, Synthesis, structure, and bonding of $\pi-C_6H_5Pb(AlCl_3)_2 \cdot C_6H_6$, *Inorg. Chem.* **13**, 2429~24 (1974). See also J. L. Lefferts, M. B. Hossain, K. C. Molloy, D. van der Helm, and J. J. Zuckerman, X-ray structure analysis of bis(O, O-diphenyl)dithio-phosphato)tin (II), a bicyclic dimer held together by $\eta^6-C_6H_6/Sn^{II}$ interactions, *Angew., chem.*, Int. Edn. (Engl.) **19**, 309~10 (1980).